THERMISCHE UND PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN UNGESAETTIGTER CARBONYLVERBINDUNGEN

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Christian Suter
aus Schnottwil

Basel 1970

1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546026_0045

THERMISCHE UND PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN UNGESAETTIGTER CARBONYLVERBINDUNGEN

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Christian Suter
aus Schnottwil

Basel 1970

Teningen/Baden, 1970
Heinrich Blum — Offsetdruck

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

auf Antrag der Herren PD Dr. P. Schiess und Prof. Dr. C.A. Grob

Basel, den 24. Juni 1969

Prof. Dr. H. Nüesch

Dekan

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Meinen lieben Eltern

Herrn PD Dr. P. Schiess, dem Leiter der vorliegenden Dissertation, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen. Seine stete Hilfsbereitschaft und seine wertvollen Anregungen haben das Entstehen dieser Arbeit entscheidend gefördert.

Die beschriebenen Untersuchungen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Basel durchgeführt.

THERMISCHE UND PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN UNGESAETTIGTER CARBONYLVERBINDUNGEN

T e i l 1

Thermische und photochemische Valenzisomerisierung substituierter Pentadienale

T e i l 2

Photochemie α,β-ungesättigter Ketone mit Substituenten in γ-Stellung

Inhalt

Teil 1

1. Einleitung

1.1. Das valenzisomere System cis-Hexatrien-Cyclohexadien 1
1.2. Das System cis-Dienon-α-Pyran 3

2. Problemstellung 13

3. Resultate

3.1. Synthesen der Cyclopentan-Reihe 15
3.2. Diels-Alder Cycloaddition an α-Pyrane 26
3.3. Photochemische Reaktionen der 6-Ring-Pentadienale 29
3.4. Photochemische Reaktionen der 5-Ring-Pentadienale 41
3.5. Keten-Decarbonylierung 43
3.6. Angeregte Zustände 46

4. Ketene als Zwischenprodukte bei photochemischen Reaktionen 51

Teil 2

1. Einleitung 61

2. Versuche zur Synthese von 4-Acetoxy-1,4-diphenylbut-2-en-1-on 63

3. Bestrahlung von 6-β-Acetoxy-cholest-4-en-3-on 68

4. Bestrahlung von 4-Acetoxycyclopent-2-en-1-on 72

Experimenteller Teil 79

Zusammenfassung 114

Literaturverzeichnis 117

Curriculum vitae 123

Teil I

THERMISCHE UND PHOTOCHEMISCHE VALENZISOMERISIERUNG SUBSTITUIERTER PENTADIENALE

1. Einleitung

1.1. Das valenzisomere System cis-Hexatrien - Cyclohexadien

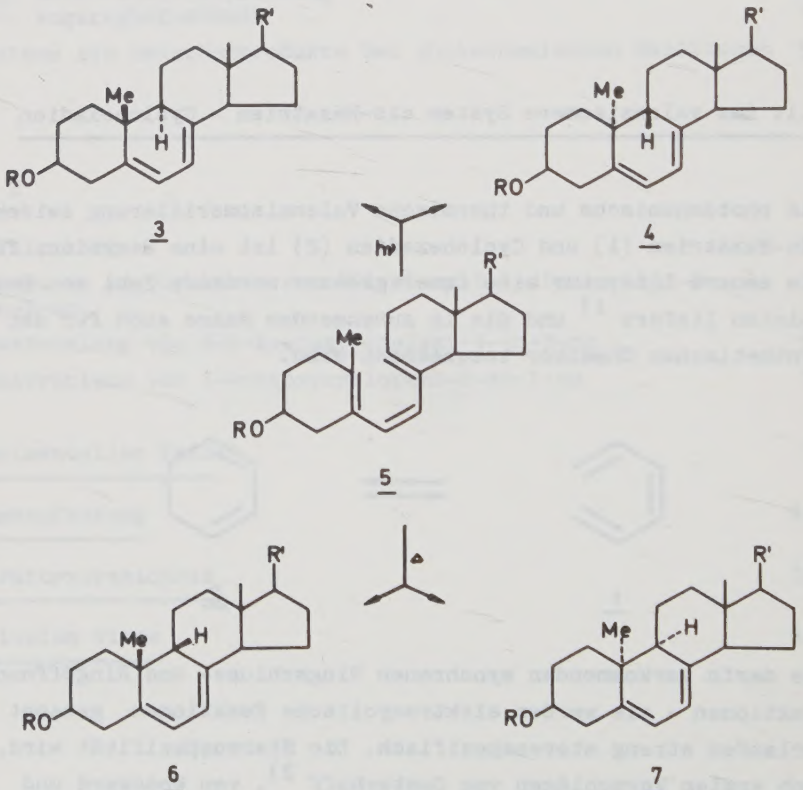
Die photochemische und thermische Valenzisomerisierung zwischen cis-Hexatrien (1) und Cyclohexadien (2) ist eine Reaktion, für die die neuere Literatur eine immer grösser werdende Zahl von Beispielen liefert [1] und die in zunehmendem Masse auch für den synthetischen Chemiker interessant wird.

1 2

Die darin vorkommenden synchronen Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen - sie werden elektrocyclische Reaktionen genannt - verlaufen streng stereospezifisch. Die Stereospezifität wird, nach ersten Vorschlägen von Oosterhoff [2], von Woodward und

Hoffmann [3] mit dem Erhalt der Orbitalsymmetrie im Verlaufe der Reaktion erklärt. Die Gültigkeit der Regeln von Woodward und Hoffmann ist in letzter Zeit an den verschiedensten Systemen untersucht und in allen Fällen bestätigt worden. Gleichzeitig sind durch diese Arbeiten reichlich Angaben über die Aktivierungsparameter derartiger Reaktionen verfügbar geworden [4].

Das wohl bekannteste Beispiel stellt die von mehreren Arbeitsgruppen [5] untersuchte thermische und photochemische Isomerisierung von Prae-Calciferol (5) dar, die in Figur 1 zusammengefasst ist.



Figur 1

Die photochemische Cyclisierung von Prae-Calciferol (5) erfolgt ausschliesslich unter Bildung der Produkte Ergosterin (3) und Lumisterin (4) mit trans-Anordnung des C-9 Wasserstoffatoms zur C-18 Methylgruppe, während thermische Cyclisierung die beiden Isomeren Pyro-Calciferol (6) und Isopyro-Calciferol (7) mit cis-Anordnung ergibt. Dieser Sachverhalt steht in Uebereinstimmung mit den Regeln von Woodward und Hoffmann, nach denen zu erwarten ist, dass in Hexatrienen der photochemische Ringschluss conrotierend, der thermische dagegen disrotierend verläuft.

1.2. Das System cis-Dienon - α-Pyran

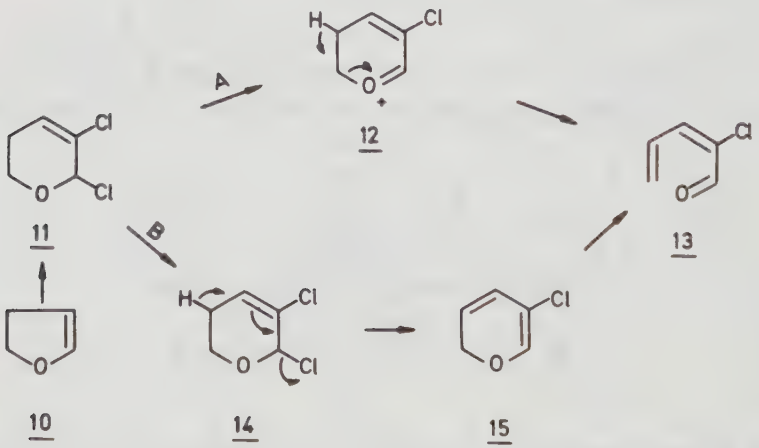
Wird im Hexatrien-Gerüst ein End-Kohlenstoffatom durch Sauerstoff ersetzt, so gelangt man zum System cis-Dienon - α-Pyran:

8 9

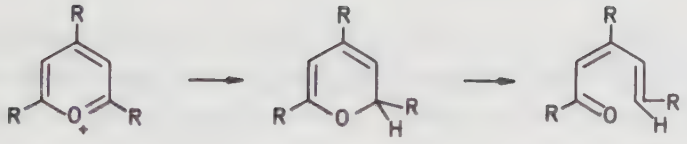
Eine Valenzisomerisierung zwischen cis-Dienon (8) und α-Pyran (9) ist in neuerer Zeit von verschiedenen Autoren postuliert worden [6]. Eine Durchsicht der Literatur ergibt jedoch, dass nur in einem einzigen Fall mit Sicherheit beide Formen nebeneinander nachgewiesen worden sind. In der Mehrzahl der Fälle wird ausschliesslich das eine oder das andere Isomere beobachtet. Dabei scheinen Art und Position von Substituenten für die Lage des Gleichgewichtes von entscheidender Bedeutung zu sein, wie sich aus den im folgenden beschriebenen Arbeiten ergibt.

1.2.1. Stabile Dienone

Durch Addition von Dichlorcarben an 2,3-Dihydrofuran (10) haben Anderson [7] sowie Sarel [8] Dichlorodihydropyran (11) und beim Behandeln desselben mit tertiären Aminen Chloropentadienal (13) erhalten. Ein Hinweis dafür, dass der Aldehyd (13) nicht gemäss A durch Fragmentierung, sondern gemäss B über das Chloro-α-Pyran (15) entstanden ist, wird von Sarel darin gesehen, dass im Gaschromatogramm ein thermolabiles Produkt nachweisbar ist, welches oberhalb 110° in den Aldehyd (13) übergeht.

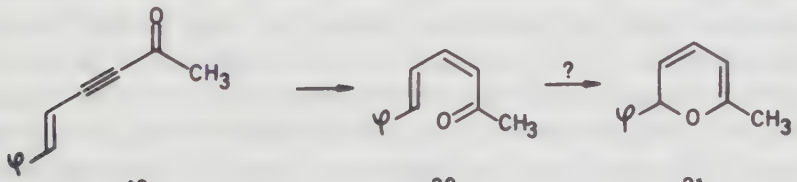


Durch Reduktion von Pyryliumsalzen (16, R = CH_3 oder C_6H_5) mittels Natriumborhydrid haben sowohl Balaban [9] als auch Marvell [10] die entsprechenden Ketone (18, R = CH_3 oder C_6H_5) erhalten. Nach Aufarbeiten bei tiefer Temperatur sind nach Marvell im NMR-Spektrum des Produktes Banden zu erkennen, die beim Erwärmen in ihrer Intensität abnehmen und der als Zwischenprodukt formulierten α-Pyranform (17) zugeordnet werden.



16 17 18

Bei der Reduktion des Acetylenketons (19) hat Schinz [11] das Phenylhexadienon (20) als gelbes Oel, verunreinigt mit Edukt sowie mit überhydriertem Produkt, erhalten. Auf Grund einer Infrarotbande bei 625 cm^{-1} wird dem Produkt die cis-Konfiguration zugesprochen, und eine zusätzliche Bande bei 1185 cm^{-1} wird einem geringen Anteil an α-Pyran (21) im Reaktionsprodukt zugeschrieben.

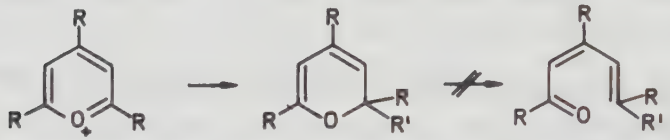


19 20 21

Allerdings fehlen in diesem und in weiteren von Schinz beschriebenen Dienonen zwingende Argumente für die cis-Konfiguration der α,β-ständigen Doppelbindung. In Anbetracht der Leichtigkeit, mit der Dienone bereits im diffusen Tageslicht cis-trans-Isomerisierung erleiden, ist es unsicher, ob in den Systemen von Schinz die Voraussetzung für eine mögliche Valenzisomerisierung zum α-Pyran überhaupt gegeben ist.

1.2.2. Stabile α-Pyrane

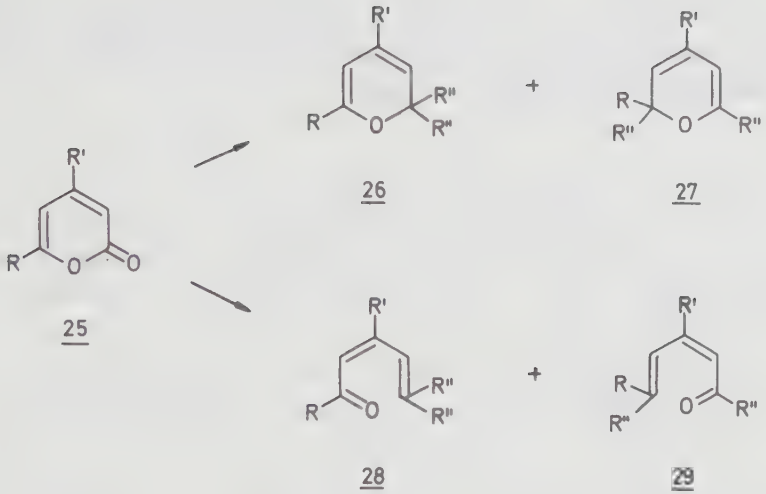
Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Beispielen erhält Dimroth [12] bei der Grignard Addition an 2,4,6-tri-substituierte Pyryliumsalze keine Dienone, sondern einheitliche α-Pyrane der Form (23).



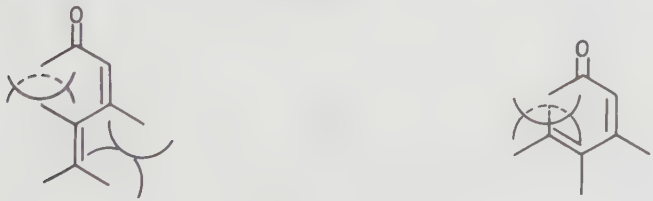
22 23 24

Von Gompper [13] und neuerdings von Dreux [14] ist die Grignard-Addition an α-Pyrone untersucht worden. In allen Fällen, in denen α-Pyrone sowohl in 4- als auch in 6-Stellung einen Alkylrest oder Arylrest tragen, entstehen durch Addition von zwei Mol Grignardreagens stabile tetrasubstituierte α-Pyrane der Form (26) und (27). Wird jedoch einer der Substituenten R oder R' durch Wasserstoff ersetzt, so werden nicht α-Pyrane sondern die isomeren Dienone der Form (28) oder (29) isoliert.

Es scheint somit, dass Substituenten in 2-, 4- und 6-Stellung die α-Pyranform gegenüber dem offenkettigen Isomeren begünstigen. Eine Erklärung dieser Tatsache kann darin gesehen werden, dass nicht eine Stabilisierung der α-Pyranform, sondern eine Destabilisierung der Dienonform für die Verschiebung der Gleichgewichtslage verantwortlich ist.

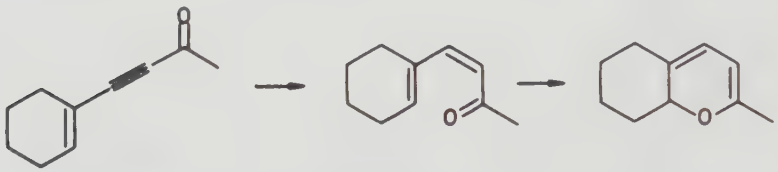


Wie aus Figur 2 ersichtlich, zeigen Substituenten in 1,4-, 3,5- und 1,5-Stellung bei planarer Konformation des Dienons nichtbindende Wechselwirkungen. Es ist daher verständlich, dass bei Gegenwart voluminöser Gruppen in diesen Positionen eine planare Konformation des Dienons verunmöglicht und somit der Energiegehalt des Dienons durch Verlust der Konjugationsenergie erhöht wird.



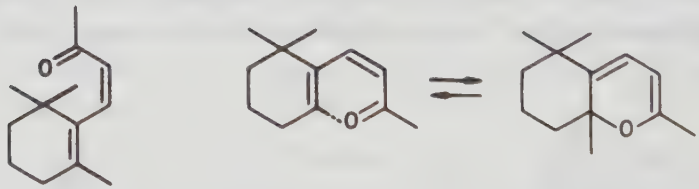
Figur 2

Im Lichte dieser Interpretation scheint es fraglich, ob dem aus dem Acetylenketon (30) erhaltenen Reduktionsprodukt wirklich die α-Pyranstruktur (32) zukommt, wie Schinz [11] auf Grund der IR-Absorption bei 1180 cm^{-1} annimmt.



30 31 32

Auf der anderen Seite ist es einleuchtend, dass cis-β-Jonon (33) gegenüber dem bicyclischen Isomeren (34) benachteiligt ist, wie von Büchi [15] bereits 1957 festgestellt worden ist, denn für das cis-β-Jonon lässt sich infolge der Wechselwirkung der Ring-Methylgruppen mit der Seitenkette keine planare Anordnung des Dienonsystems erzwingen.



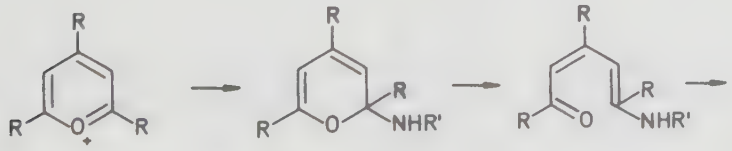
33 34

327° K	1	:	4,61
386° K	1	:	1,52

Ebenfalls am β-Jonon-System ist Marvell und seinen Mitarbeitern im Jahre 1966 der unseres Wissens einzige Nachweis eines echten thermischen Gleichgewichtes zwischen cis-Dienon und α-Pyran gelungen [16]. Die Autoren stellen fest, dass trotz wiederholter Reinigung im NMR-Spektrum des bicyclischen α-Pyrans (34) Spuren des cis-β-Jonons (33) vorhanden sind. Diesen Befund erklären sie mit dem Bestehen eines thermischen Gleichgewichtes zwischen den beiden Isomeren. Des weiteren weisen sie nach, dass eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht deutlich in Richtung des Dienons (33) verschiebt. Die α-Pyranform ist zwar stabiler als die β-Jonon-Form (ΔH = 5,5kcal/Mol), diese thermodynamische Stabilität wird jedoch überkompensiert durch die grosse Entropieänderung (-14 EE) beim Uebergang vom monocyclischen zum bicyclischen Molekül.

1.2.3. Einfluss konjugierender Gruppen

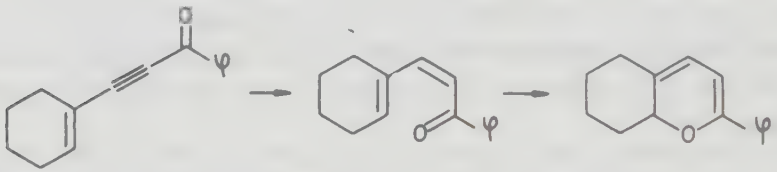
Durch Konjugation zu Heteroatomen oder Arylresten scheint sowohl die α-Pyranform als auch die Dienonform stabilisiert werden zu können. So liefert nach Balaban [17a] Addition von Hydrazinen und Hydroxylaminen an Pyryliumsalze (35) nicht α-Pyrane (36), sondern ausschliesslich Produkte, die sich von der offenkettigen Dienonform (37) ableiten. Diese scheinen als vinylo-



35 36 37

ge Säureamide durch die Konjugation der Aminofunktion mit der Carbonylgruppe begünstigt zu sein. Dienonamine (37) sind neuerdings auch ausgehend von offenkettigen Vorläufern hergestellt worden [17b].

Andererseits vermuten Marvell und Gosinck [18] eine Stabilisierung des α-Pyrans (40) gegenüber dem Dienon (39) durch die Konjugation des Diensystems mit dem Phenylrest.



38 39 40

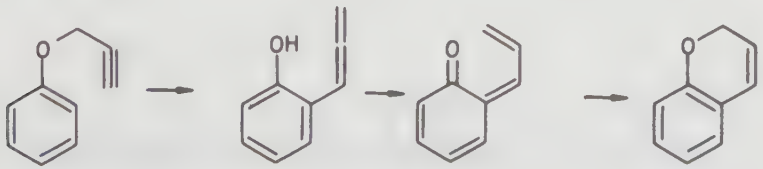
Mit dem Einbau der Dienon-Komponente in einen aromatischen Ring tritt erwartungsgemäss eine bedeutende Aenderung der Reaktivität auf. Das Isomere mit ortho-chinoider Struktur, und zwar cis-Dienon oder α-Pyran, ist instabil und geht schon bei tiefer Temperatur thermisch in das aromatische Isomere über. Die instabilen ortho-chinoiden Isomeren lassen sich jedoch in mehreren Fällen aus der stabilen Form durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht darstellen. Auf diese Weise ist von Huffman [19] das labile chinoide α-Pyran (42) aus dem ortho-Vinylbenzophenon (41) und umgekehrt von Becker [20] das chinoide Dienon (43) aus dem Benzopyran (44) dargestellt worden. In beiden Fällen erfolgt Rückisomerisierung zum stabilen aromatischen Isomeren bereits bei Temperaturen unter -20°.

Wie Schmid [21] festgestellt hat, werden bei der Pyrolyse von Propargylphenyläthern (45) α-Pyrane der Form (46) gebildet. Ein ana-

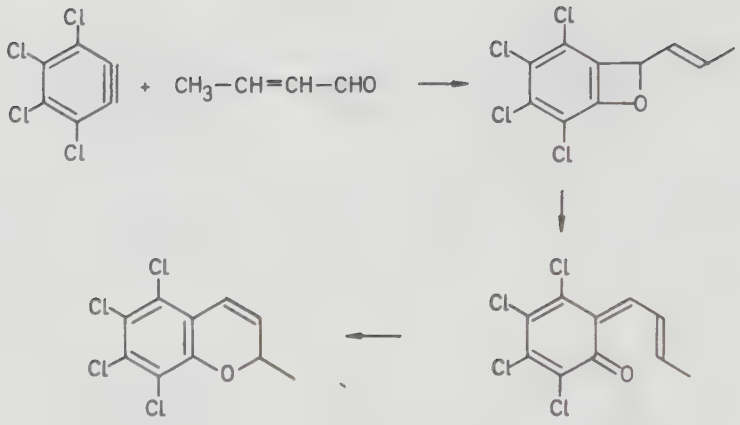
41 42

43 44

loges Produkt (47) lässt sich nach Heaney [22] durch Addition von Crotonaldehyd an Tetrachlordehydrobenzol darstellen. Für beide Fälle ergibt sich ein plausibler Reaktionsverlauf bei der Annahme einer chinoiden und damit labilen Dienon-Zwischenstufe, die unter den betreffenden Reaktionsbedingungen in die stabilere α-Pyranform übergeht.

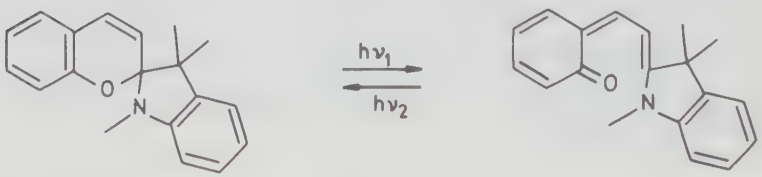


45 46



47

Schliesslich gehören in diese Reihe auch die photochromen Spiropyrane (48), die unter Ultraviolett-Bestrahlung Ringöffnung zu den durch konjugierende Aminogruppen stabilisierten chinoiden Isomeren (49) erleiden [23].



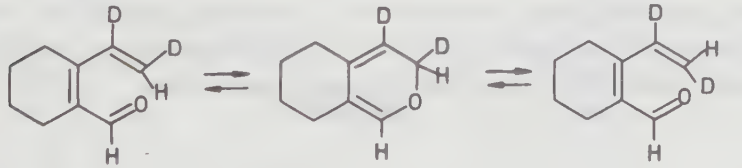
48 49

Die chinoiden Isomeren ihrerseits gehen thermisch oder unter Einwirkung von sichtbarem Licht wieder in die Spiropyranform (48) über.

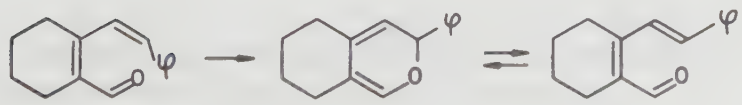
2. Problemstellung

Eine Isomerisierung zwischen cis-Dienon und α-Pyran ist nicht nur für den theoretischen Chemiker interessant, sie kann auch dem Synthetiker Möglichkeiten zur Darstellung spezieller Systeme bieten. Wir denken dabei an die Darstellung konjugiert ungesättigter Carbonylverbindungen aus α-Pyronen oder Pyryliumsalzen, oder, nach Ersatz des Sauerstoff-Atoms durch Stickstoff, an Möglichkeiten zur Darstellung substituierter Dihydropyridine und Pyridine. Soll die Reaktion jedoch in der synthetischen Chemie Verwendung finden, so müssen breitere Angaben über die Lage der Gleichgewichte in verschieden substituierten Systemen zur Verfügung stehen.

In unserer Arbeitsgruppe hat man sich daher bemüht, Systeme zu erhalten, die zu einer echten Dienon-α-Pyran-Valenzisomerie befähigt sind und die erlauben, das Vorhandensein eines Gleichgewichtes zwischen den beiden isomeren Formen auch bei einsei-



50 51 52



53 54 55

tiger Lage desselben nachzuweisen. Im Laufe dieser Untersuchungen haben Schiess und Chia [24] gezeigt, dass durch Einbau der α,β-Doppelbindung des Dienons in einen Cyclohexanring ein System mit mobilem Gleichgewicht der valenzisomeren Formen erhalten wird.

Wird eine Lösung des cis-deuterierten Aldehyds (50) während drei Stunden auf 70° erhitzt, so wird im Produkt eine nahezu statistische Verteilung der C-6-Wasserstoff- und Deuterium-Atome festgestellt.

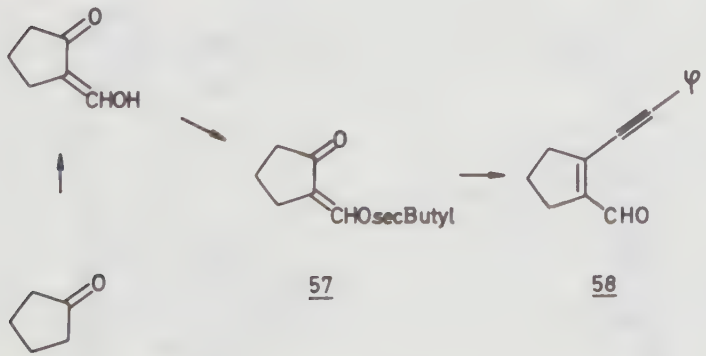
Analog dazu zeigt der cis-Phenylaldehyd (53) unter ähnlichen Bedingungen eine glatte Umwandlung ins trans-Isomere (55). In beiden Fällen wird angenommen, dass die cis-trans Isomerisierung über das bicyclische α-Pyran (51) resp. (54) verläuft. Ein messbarer Anteil desselben im Gleichgewicht mit dem Dienal lässt sich jedoch nicht nachweisen.

Im Rahmen dieser Arbeiten wird in der vorliegenden Dissertation die Synthese und thermische Valenzisomerisierung des zu (53)/(55) homologen Dienals, bei welchem der 6-Ring durch einen 5-Ring ersetzt ist, untersucht. Im weiteren werden Versuche zum direkten Nachweis der α-Pyranform unternommen. Schliesslich wird das photochemische Verhalten der Pentadienale studiert, da die Möglichkeit besteht, dass sich die α-Pyranform aus dem Dienal durch Bestrahlung bei tiefer Temperatur bildet.

3. Resultate

3.1. Synthesen der Cyclopentan-Reihe

Die Synthese von 2-(2-Phenyläthinyl-)cyclopenten-1-carbaldehyd (58) *) erfolgt analog zu der von Schiess und Chia [24] durchgeführten Synthese des 2-(2-Phenyläthinyl-)cyclohexen-1-carbaldehyds (56). Kondensation von Cyclopentanon mit Ameisensäureäthylester liefert 2-Hydroxymethylencyclopentanon als gelbes Oel, das als rohes Produkt mit sec-Butanol in den Enoläther (57), ein farbloses Oel vom Siedepunkt 74°-78° (0,8 Torr), übergeführt wird. Die Ausbeute über diese beiden Stufen beträgt 35 %. Addition von Phenylacetylen-Lithium, dargestellt durch Umsetzung

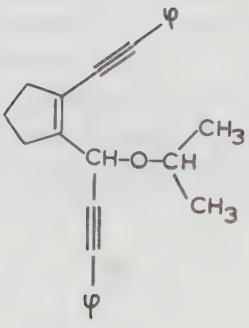


57 58

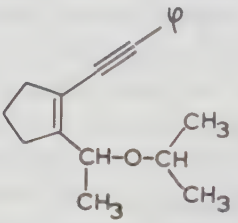
*) Erste Arbeiten zur Synthese dieser Reihe sind von Herrn R. Seeger an diesem Institut durchgeführt worden.

von Methyl-Lithium mit Phenylacetylen, ergibt nach Hydrolyse mit wässriger Schwefelsäure in Isopropanol und anschliessender Destillation 2-(2-Phenyläthinyl-)cyclopenten-1-carbaldehyd (58) als kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 50,5°- 51,5°. Die Ausbeute an reinem Material variiert zwischen 17 % und 20 %.

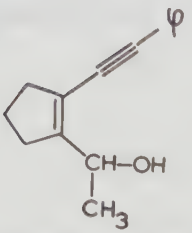
Das UV-Spektrum des Aldehyds (58) weist Maxima bei 317 nm (18700) und 237 nm (15900) auf. Im Vergleich hiezu liegen die Absorptionsbanden des strukturähnlichen 6-Ring-Aldehyds (56) bei 310 nm (15700) und 234 nm (15700) [24]. Im IR-Spektrum tritt ausser einer Acetylenbande bei 2200 cm^{-1} eine intensive Carbonylbande bei 1665 cm^{-1} auf. Im NMR-Spektrum erscheinen nebst den Signalen des Phenylrests und des Aldehydprotons Signale von



59



50

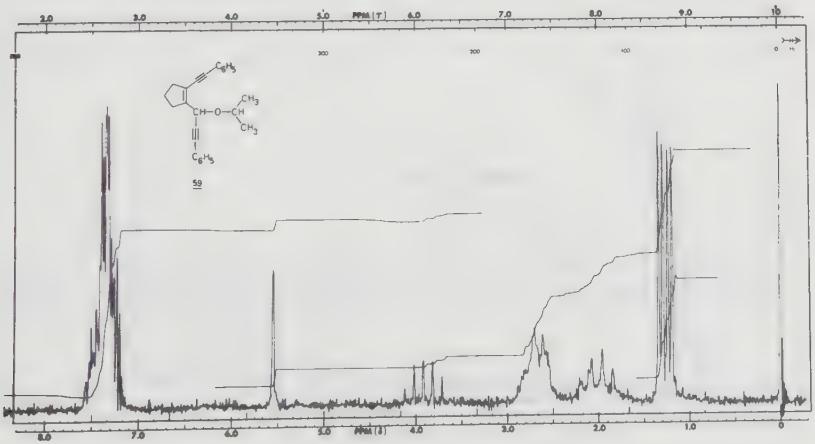


61

vier Protonen bei δ 2,50 bis 2,85 sowie von zwei Protonen bei δ 1,85 bis 2,25, die den vier allylischen und zwei aliphatischen Protonen des Cyclopentanringes zugeordnet werden können.

Wird das Rohprodukt der Aldehyd-Synthese an Kieselgel chromatographiert, so werden drei weitere, nicht kristalline, aber doch einheitliche Substanzen in Ausbeuten von 3 %, 6 % und 12 % eluiert, und zwar die beiden Isopropyläther (59) und (60), sowie der Alkohol (61). Auch wenn die Analysenwerte für diese Verbindungen vom berechneten Wert abweichen, lässt sich deren Struktur doch eindeutig auf Grund der spektroskopischen Daten bestimmen.

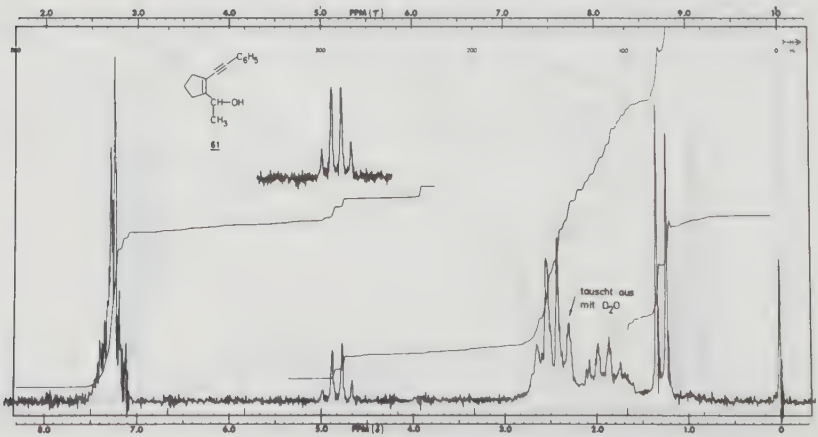
Der Isopropyläther (59) weist im IR-Spektrum bei 2200 cm^{-1} eine schwache Acetylenbande sowie verschiedene Aetherbanden zwischen 1200 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} auf. Das UV-Spektrum zeigt Absorptionsmaxima bei 250 nm (36000), 282 nm (37000) und 300 nm (27000). Das Maximum bei 250 nm weist auf eine Phenylacetylen-Gruppierung[25],



Verbindung (59), NMR-Spektrum (60 MHz) in $CDCl_3$

die langwelligen Maxima auf eine zweite Phenylacetylengruppe mit konjugierter Doppelbindung hin [26]. Im NMR-Spektrum erscheinen Signale von zehn Phenylprotonen und einer Isopropyläthergruppe, deren Methylgruppen der Asymmetrie wegen nicht äquivalent sind. Ein einzelnes Proton tritt bei δ 5,55 als Singlett auf, was auf das Fehlen vicinaler Protonen hinweist. Im weiteren sind Signale von zwei aliphatischen Protonen bei δ 1,7 bis 2,3 sowie von vier allylischen Protonen bei δ 2,4 bis 2,9 erkennbar, was auf das Vorhandensein einer Doppelbindung im Cyclopentanring schliessen lässt.

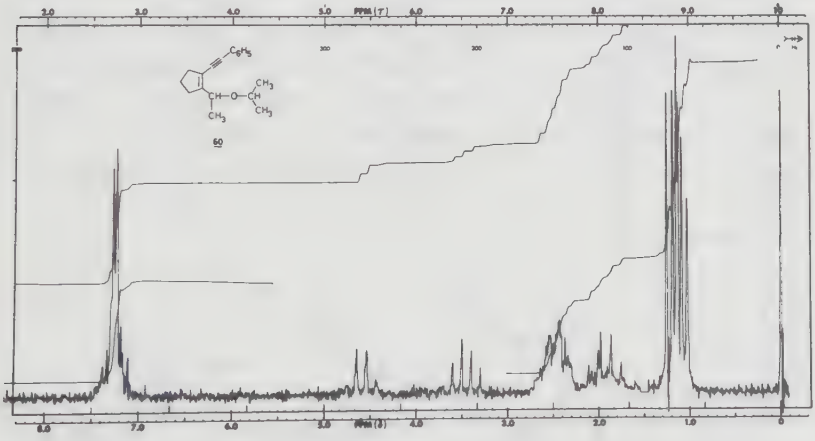
Im IR-Spektrum des Alkohols (61) erscheinen eine Alkoholbande bei 3370 cm^{-1}, eine Acetylenbande bei 2200 cm^{-1} und eine Aetherbande bei 1070 cm^{-1}. Im weiteren weisen starke UV-Maxima bei 281 nm (17000) und 299 nm (14000) auf eine Phenylacetylengruppe konjugiert zu einer Doppelbindung hin. Im NMR-Spektrum er-



Verbindung (61), NMR-Spektrum (60 MHz) in CCl_4

scheinen die Signale von fünf aromatischen Protonen sowie die Signale von zwei aliphatischen und vier allylischen Protonen des Cyclopentenringes. Bei δ 1,3 liegt das Dublett einer Methylgruppe, die mit einem einzelnen Proton koppelt (J = 7 Hz), das bei δ 4,83 als Quartett erscheint. Ueberdies liegt bei δ 2,30 ein breites Singlett eines Protons, das mit D_2O austauscht.

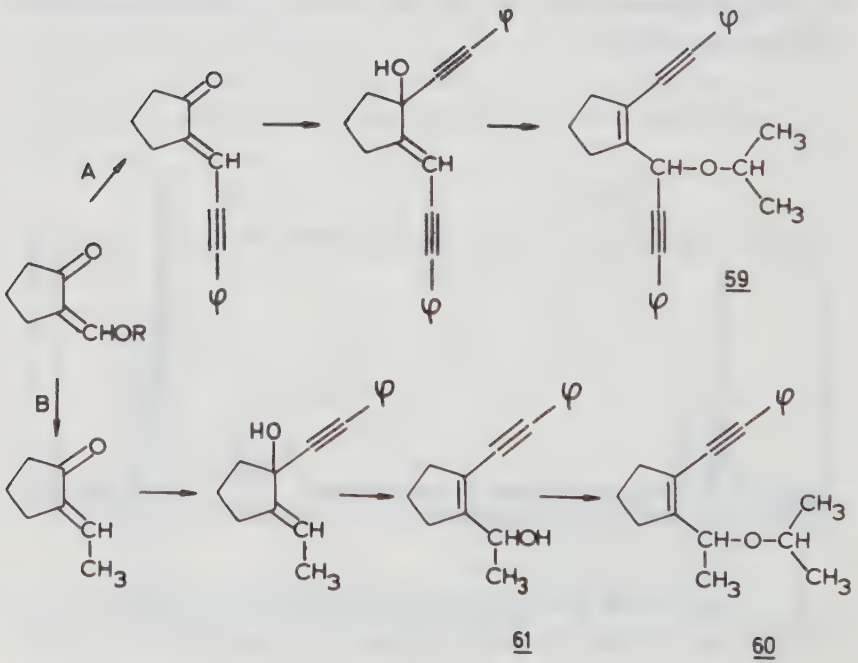
Verbindung (60) stellt den Isopropyläther des Alkohols (61) dar. Entsprechend stimmen die IR-Absorptionen (2200 cm^{-1} und 1080 cm^{-1}) sowie UV-Absorptionen (279 nm (24000) und 296 nm (19000)) weitgehend mit denen des Alkohols (61) überein. Im NMR-Spektrum erscheinen zusätzlich Signale des Isopropylrests, dessen Methylgruppen der Asymmetrie wegen als Doppel-Dublett , zum Teil überlagert mit dem Dublett der dritten Methylgruppe im Molekül, erscheinen.



Verbindung (60), NMR-Spektrum (60 MHz) in CCl_4

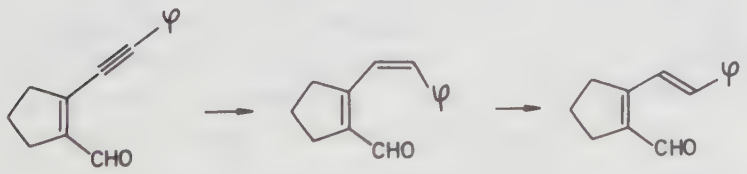
Die Bildung der Verbindung (59) bei der Darstellung des Aldehyds (58) ist zu erwarten. Sie erklärt sich gemäss Schema A durch zwei-

fache Addition von Phenylacetylen-Lithium an sec-Butoxymethylencyclopentanon, gefolgt von einer Allylumlagerung beim Behandeln mit wässriger Säure und Bildung des Isopropyläthers. Die Verbindungen (61) und (60) entstehen wohl gemäss B durch Addition von einem Mol Methyl-Lithium an das Enol-Kohlenstoffatom der Verbindung (57) im ersten Schritt, gefolgt von der Addition eines Mols Phenylacetylen-Lithium an die Carbonylgruppe. Daran schliesst sich eine Allylumlagerung im sauren Milieu und im Falle der Verbindung (60) eine Verätherung mit Isopropanol an.



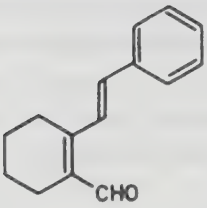
Hydrierung des Acetylenaldehyds (58) über Lindlar-Katalysator ergibt nach Chromatographie an Kieselgel den cis-Aldehyd (62) als gelbes Oel in einer Ausbeute von 70 %. Da der Aldehyd (62) photochemisch und thermisch labil ist, kann er nur rein erhalten werden, wenn das Aufarbeiten unter Lichtausschluss und bei Temperaturen unter 30° erfolgt. Ein Nachweis der cis-Konfiguration der Doppelbindung auf Grund der Kopplungskonstante im NMR-Spektrum ist nicht möglich, da die beiden Vinylprotonen gleiche chemische Verschiebung aufweisen und bei δ 6,68 als Singlett erscheinen. Deutliche Hinweise ergeben sich jedoch aus dem Auftreten einer IR-Bande bei 715 cm^{-1} (δ out of plane), sowie aus der deutlich nach kürzeren Wellenlängen verschobenen UV-Absorption, die weiter unten besprochen wird.

Wird eine Lösung des cis-Aldehyds (62) in Acetonitril unter Rückfluss gekocht, so tritt vollständige Isomerisierung zum trans-Isomeren (63) ein, das in Form blassgelber Prismen vom Schmelzpunkt 102°- 102,5° erhalten wird. Die beiden Vinylprotonen des Aldehyds (63) erscheinen im NMR-Spektrum als AB-Signal bei δ 6,8 und δ 7,6 mit der für trans-Doppelbindungen charakteristischen Kopplungskonstanten von 16 Hz.



58 62 63

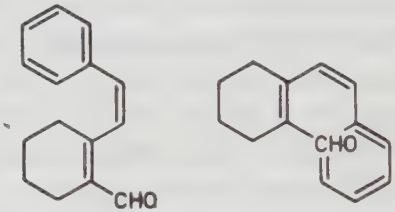
Die Aldehyde (62) und (63) und die von Schiess [24] dargestellten Cyclohexan-Homologen (53) und (55) enthalten alle den gleichen Phenylpentadienal-Chromophor. Wie aus Figur 3 zu entnehmen ist, weisen ihre UV-Spektren jedoch nur im kurzwelligen Bereich übereinstimmende Absorptionen auf, während im Bereich über 300 nm bedeutende Unterschiede auftreten.



55

245 nm (13700)

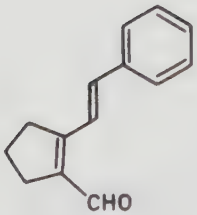
324 nm (23500)



53

244 nm (18200)

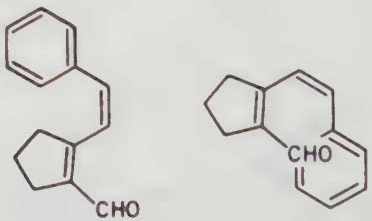
....



63

245 nm (13500)

332 nm (31000)



62

244 nm (12500)

302 nm (11600)

Figur 3

Beim trans-trans-Cinnamylidenacetaldehyd, bei dem die Koplanarität des Phenylpentadienal-Chromophors durch keine sterische Wechselwirkung beeinträchtigt wird, liegt das Absorptionsmaximum bei 324 nm (43000) [27], [28]. Demgegenüber zeigt der cis-trans-Aldehyd (55) eine Verkleinerung des Absorptionskoeffizienten auf beinahe die Hälfte bei gleichbleibender Lage der Absorptionsbande. Einbau der cis-Doppelbindung in einen Cyclopentanring (Aldehyd 63) erniedrigt den Absorptionskoeffizienten nicht im gleichen Masse, hat jedoch eine Rotverschiebung des Maximums um 8 nm zur Folge. Der Grund für diese Verschiebung mag in der gegenüber dem 6-Ring-Aldehyd gestreckteren Anordnung des Chromophors liegen. Diese Tendenz wird schon in einfacheren Chromophoren festgestellt, so zum Beispiel bei Acetylcyclopenten, dessen Absorptionsmaximum bei 239 nm liegt, gegenüber 233 nm bei Acetylcyclohexen [29]. Eine bathochrome Verschiebung der gleichen Grössenordnung (7 nm) wird auch beim Uebergang vom 6-Ring-Acetylenaldehyd (56) zum 5-Ring-Homologen (58) festgestellt.(Vergleiche Seite 16).

Bedeutend augenfälliger als die Unterschiede zwischen den Cyclohexen- und Cyclopenten-Verbindungen sind die Unterschiede zwischen den cis-trans-Isomeren (55, 63) und den entsprechenden cis-cis-Isomeren (53, 62). So tritt eine der langwelligen Bande im cis-trans-Aldehyd (55) entsprechende Absorption im cis-cis-Aldehyd (53) überhaupt nicht in Erscheinung. Dies wird verständlich bei Berücksichtigung der sterischen Wechselwirkungen zwischen Phenylrest und Carbonylgruppe einerseits und Phenylrest und Cyclohexanring andererseits, die eine coplanare Anordnung des langgestreckten Chromophors verunmöglichen.

Eine deutliche Blauverschiebung, gepaart mit einer starken Verminderung der Intensität, zeigt der cis-cis-Aldehyd (62) gegenüber dem cis-trans-Aldehyd (63). Nach dem UV-Spektrum beurteilt, scheint in diesem Aldehyd die Störung der Coplanarität nicht derart rigoros zu sein wie im 6-Ring-Homologen (53), was auf

geringere Wechselwirkung zwischen Phenylrest und Methylenprotonen zurückgeführt werden kann. Diese Interpretation wird durch Versuche an Modellen bestätigt. Aehnliche hypsochrome Verschiebungen der Absorptionsbanden sowie Intensitätsabnahmen bei sterischer Wechselwirkung sind in der Literatur vielfach bekannt. (Vergleiche [30]).

In Form der Oxime sind aus den Aldehyden (62) und (63) auf einfache Weise die Stickstoff-analogen Verbindungen zugänglich, die nach Schiess [31] ebenfalls zu einer reversiblen Cyclisierung befähigt sein sollten. Diese Oxime werden aber mit Vorteil nicht direkt, sondern über das Acetylenoxim (64) dargestellt.

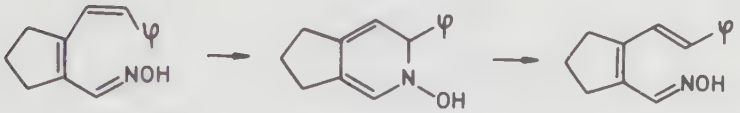
Der Acetylenaldehyd (58) lässt sich auf normalem Wege in das Oxim (64) überführen. Hydrierung des Oxims über Lindlar-Katalysator ergibt das cis-Pentadienaldoxim (65) als gelbliches Oel, welches nicht kristallisiert *). Die Vinylprotonen dieses Aldoxims erscheinen im NMR-Spektrum als AB-Signal bei δ 6,45 und δ 6,65 mit einer Kopplungskonstanten von 12 Hz, was auf eine cis-Konfiguration der Doppelbindung hinweist.

Wird eine Lösung des cis-Aldoxims (65) in Di-n-butyläther auf Temperaturen über 100° erhitzt, so tritt vollständige Isomerisierung zum trans-Aldoxim (66) ein, das nach chromatographischer Reinigung kristallin erhalten wird. Die trans-Konfiguration der Doppelbindung geht aus dem NMR-Spektrum hervor, das bei δ 6,7 und δ 7,3 Signale der Vinylprotonen aufweist, die in Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von 16 Hz aufgespalten sind. Die Struktur wird bestätigt durch Vergleich mit dem aus dem trans-Aldehyd direkt dargestellten Oxim.

---

*) In einem Falle hat sich aus dem Reaktionsprodukt eine kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 89°- 89,5° isolieren lassen. Diese stellt jedoch ein Eutektikum von gleichen Teilen Acetylenoxim (64) und cis-Oxim (65) dar.

Wir nehmen an, dass die cis-trans-Isomerisierung des Oxims (65) analog zur Isomerisierung der Aldehyde über ein bicyclisches N-Hydroxydihydropyridin (67) als Zwischenprodukt verläuft. Dieses Dihydropyridin öffnet sich in der Folge zum stabileren trans-Oxim (66).



65 67 66

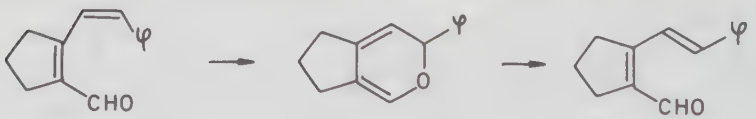
Das Verhalten des cis-Oxims (65) entspricht demjenigen des 6-Ring-Homologen, welches unter ähnlichen Bedingungen glatte cis-trans-Isomerisierung erleidet [31]. Im Gegensatz hiezu erfolgt, wie aus Arbeiten von Chia hervorgeht [32], im Falle des 6-Ring-Oxims ohne Phenylrest unter ähnlichen Bedingungen Bildung von Tetrahydroisochinolin *). Insbesondere kann anhand von Deuterium-markiertem Oxim gezeigt werden, dass die Eliminierung von Wasser aus dem N-Hydroxydihydropyridin-Zwischenprodukt rascher erfolgt als die Ringöffnung unter cis-trans-Isomerisierung der Doppelbindung. Anscheinend bewirkt der Ersatz eines Wasserstoff-Atoms durch einen

*) Ueber die Bildung substituierter Pyridine aus den entsprechenden Dienonoximen sowie substituierter Chinoline aus Zimtaldoxim-Homologen wird in der Literatur verschiedentlich berichtet [33].

Phenylrest eine Verlangsamung der Wasserabspaltung, ohne die Geschwindigkeit der Valenzisomerisierung stark zu beeinflussen.

3.2. Diels-Alder Cycloaddition an α-Pyrane

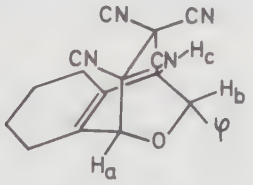
Die Isomerisierung des cis-Cyclopentenaldehyds (62) zum trans-Aldehyd (63) verläuft unter ähnlich milden Bedingungen wie die von Schiess [24] untersuchte Isomerisierung des Cyclohexen-Homologen (53). Bei 78° wird eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung von $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1} gemessen, während für den Aldehyd (53) eine Konstante von $3{,}17 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1} bestimmt worden ist. Das Durchlaufen eines bicyclischen α-Pyran-Zwischenprodukts (68) kann deshalb auch für die Isomerisierung des Cyclopenten-Aldehyds postuliert werden.



62 68 63

Versuche zum direkten Nachweis der bicyclischen α-Pyran-Zwischenprodukte (54) und (68) sind nur teilweise erfolgreich verlaufen. Wird eine Lösung des Cyclohexen-trans-Aldehyds (55) in Acetonitril unter Rückfluss erhitzt, so lässt sich im UV-Spektrum der Lösung keine nennenswerte Veränderung feststellen. Nach Zugabe einer äqui-

molaren Menge Tetracyanoäthylen nimmt jedoch unter den gleichen Bedingungen die Extinktion bei 324 nm, dem Ort des UV-Maximums des trans-Aldehyds, innert einer Stunde auf Null ab. Aus dem Reaktionsgemisch lässt sich in einer Ausbeute von 85 % das erwartete Cycloaddukt (69) des TCNE an das α-Pyran (54) isolieren.

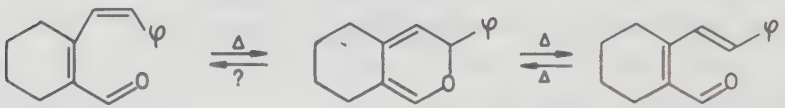


69

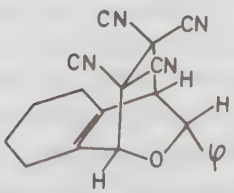
Im UV-Spektrum des Adduktes (69) sind ausser der Absorption des Phenylrests und einer Endabsorption bei 210 nm (13800) keine Banden feststellbar. Im IR-Spektrum treten nebst Absorptionsbanden des monosubstituierten Aromaten bei 740 cm^{-1} und 700 cm^{-1} und einer schwachen Nitrilbande bei 2250 cm^{-1} starke Banden bei 1017 cm^{-1} und 1040 cm^{-1} auf, die auf eine Aethergruppierung hinweisen. Entsprechend treten im NMR-Spektrum zwei Protonen mit einer für α-Wasserstoffe von Aethern zu erwartenden chemischen Verschiebung auf: ein Singlett bei δ 5,0, das dem Brückenkopf-Proton H_a zugeordnet wird, sowie ein verbreitertes Dublett bei δ 5,45, das dem Proton H_b entspricht. Dieses Signal ist aufgespalten durch vicinale Kopplung (J=2Hz) mit dem zweiten Brückenkopf-Proton H_c, das als Dublett bei δ 3,45 erscheint. Das Signal des Protons H_b ist zusätzlich verbreitert durch allylische Kopplung mit den ortho-ständigen Protonen des Phenylrests. Im Cyclohexanring verteilen sich nach dem NMR-Spektrum allylische zu aliphatischen Protonen wie 2 : 6 gegenüber 4 : 4 in den verwandten Verbindungen (53) und (55). Eine mögliche Erklärung liegt in der nach

der Alder-Regel zu erwartenden endo-Anordnung des Phenylrests, wodurch die beiden cis-ständigen Allylprotonen nach höherem Feld verschoben werden.

Erwartungsgemäss lässt sich das α-Pyran-Cycloaddukt (69) sowohl aus dem cis-Aldehyd (53) als auch aus dem trans-Aldehyd (55) darstellen. Zusammenfassend kann somit die thermische Isomerisierung der beiden Aldehyde wie folgt formuliert werden:



53 54 55



69

Ob eine thermische Ringöffnung des bicyclischen α-Pyrans (54) zum cis-Aldehyd (53) ebenfalls auftritt, lässt sich nicht nachweisen.

Im Gegensatz zum Ergebnis der Cyclohexen-Reihe hat es sich erwiesen, dass ein Abfangen des bicyclischen Zwischenproduktes in der Cyclopenten-Reihe nicht möglich ist. Wird eine Lösung des trans-Aldehyds (63) in Acetonitril unter Zugabe von Tetracyanoäthylen oder Maleinsäureanhydrid während mehrerer Stunden zum Sieden er-

hitzt, so nimmt die UV-Absorption des trans-Aldehyds nur sehr [illegible] scher Auftrennung neben uneinheitlichem Material 70 % unveränderter trans-Aldehyd (63) isolieren. Es muss angenommen werden, dass die bicyclische α-Pyranform (68) der Cyclopentenreihe sehr labil und damit zu kurzlebig ist, als dass sie durch Addition eines Dienophils abgefangen werden könnte.

3.3. Photochemische Reaktionen der 6-Ring-Pentadienale

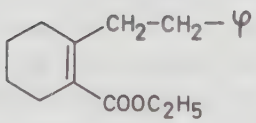
Wie wir gesehen haben, sind die aus den cis- oder trans-Aldehyden gebildeten α-Pyrane (54) und (68) bei den zur Reaktion notwendigen Temperaturen instabil und können nicht direkt nachgewiesen werden.

Aus der Hexatrien-Reihe ist bekannt, dass sich Ringschluss-Reaktionen meist auch photochemisch durchführen lassen. Als Beispiele seien die Photo-Cyclisierung von Prae-Calciferol [5], cis-Stilben [34], Octatrien [35] sowie von allo-Ocimen [36] angeführt. Von besonderem Interesse sind die in der Einleitung erwähnten Resultate von Huffman und Ullman [19]. Die beiden Autoren haben auf photochemischem Wege das substituierte ortho-Vinylbenzophenon (41) in das entsprechende chinoide α-Pyran, das bei tiefer Temperatur stabil ist, übergeführt. Da unser System strukturell ähnlich ist, liegt es nahe, die Darstellung der bicyclischen Isomeren (54) und (68) ebenfalls durch Ultraviolett-Bestrahlung bei tiefer Temperatur zu versuchen. Dabei zeigt sich jedoch, dass anstelle einer Cyclisierung eine andersartige und unerwartete Photoreaktion eintritt.

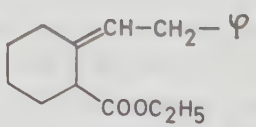
3.3.1. Photochemische Ketenbildung

Wird eine 10^{-3}-molare Lösung des trans-Aldehyds(55) in absolutem Aether bei -60° mit dem durch Pyrexglas filtrierten Licht eines Hg-Hochdruckbrenners bestrahlt, so erfolgt eine allmähliche Abnahme der Extinktion bei 320 nm bis auf Null. Bleibt die Lösung anschliessend bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich der trans-Aldehyd (55) zu 95 % wieder zurück.

Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen für das α-Pyran. Wird die Bestrahlung jedoch in Alkohol als Lösungsmittel durchgeführt, so bleibt die thermische Rückbildung des trans-Aldehyds aus. Stattdessen wird nach chromatographischer Reinigung eine klare Flüssigkeit erhalten, die nach IR- und NMR-Spektrum ein Gemisch zweier Ester im Verhältnis 3 : 2 darstellt (Ausbeute 80 %). Mit Hilfe von präparativer Gaschromatographie lässt sich dieses Gemisch in seine Komponenten, den α, β-ungesättigten Ester (70) und den β, γ-ungesättigten Ester (71) auftrennen.



70



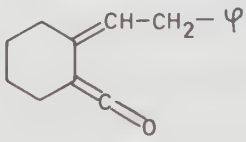
71

Die Struktur der beiden Verbindungen folgt aus den spektroskopischen Daten. Der Ester (70) weist eine breite UV-Absorptionsbande bei 218 - 225 nm (7500) auf, die den von Nielsen [37] angegebenen Werten für analoge α,β-ungesättigte Ester entspricht. In Ueberein-

stimmung damit erscheinen im infraroten Bereich Banden des ungesättigten Esters bei 1710 cm^{-1}, 1630 cm^{-1} und 1230 cm^{-1}. Im NMR-Spektrum erscheinen Signale von fünf Phenyl- und fünf Aethoxy-Protonen sowie von acht Protonen des Cyclohexanringes. Die Aufteilung der acht Protonen in vier allylische und vier aliphatische Protonen weist auf eine Doppelbindung mit endocyclischer Lage hin. Im weiteren ist ein breites Singlett von vier Protonen bei δ 2,66 sichtbar, das den zwei Methylengruppen der Seitenkette zugeordnet wird.

Im Infrarotspektrum der Verbindung (71) erscheinen Banden bei 1735 cm^{-1} und 1180 cm^{-1}, die auf eine gesättigte Estergruppierung hinweisen. Nebst den charakteristischen Signalen der Aethoxygruppe und des Phenylrests erscheinen im NMR-Spektrum von (71) ein Dublett bei δ 3,35 sowie ein Triplett bei δ 5,4. Dieses A_2X-Spektrum (J=7,5 Hz) wird den drei Protonen der Seitenkette zugeordnet. Im weiteren erscheinen Signale von acht Cyclohexan-Protonen sowie ein breites Signal bei δ 3,6, das dem Proton in α-Stellung zur Carboxylgruppe zugeordnet wird.

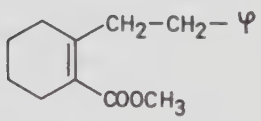
Eine Entstehung der beiden Ester (70) und (71) aus dem α-Pyran (54) lässt sich chemisch kaum formulieren. Verständlich wird ihre Bildung, wenn als Zwischenprodukt ein Keten der Struktur (72) angenommen wird.



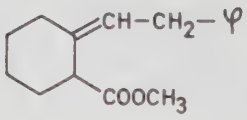
72

Dieses Keten kann durch 1,2- resp. 1,4-Addition von Alkohol in die Ester (70) und (71) übergehen. Analog dazu sollten in Anwesenheit anderer nucleophiler Agenzien die entsprechenden Addukte entstehen.

Wird eine Lösung des Aldehyds (55) in Methanol bestrahlt, so lässt sich in einer Ausbeute von 70 % ein farbloses Oel isolieren, das ein Gemisch der beiden Methylester (73) und (74) im Verhältnis 1 : 7 darstellt.

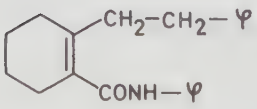


73

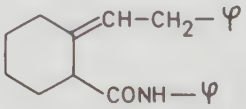


74

Bestrahlen des trans Aldehyds (55) in absolutem Aether mit 10 % Anilin ergibt nach chromatographischer Auftrennung die kristallinen Anilide (75) und (76) vom Schmelzpunkt 133°-136° resp. 74,5°- 75°. Die Ausbeuten betragen 8 % (75) und 53 % (76).



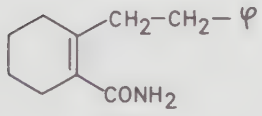
75



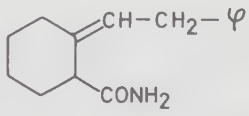
76

Ein weiteres Produkt (76a) vom Schmelzpunkt 99°- 100,5° wird, allerdings nur in Spuren, aus unreinen Fraktionen von (76) durch fraktionierte Kristallisation erhalten. Seine UV- und IR-Spektren sind weitgehend identisch mit denjenigen von (76); es mag somit das durch photochemische cis-trans-Isomerisierung entstandene Isomere von (76) darstellen.

Schliesslich führt die Bestrahlung in Alkohol, der Spuren von Ammoniak enthält, in Ausbeuten von 30 % und 41 % zu den Amiden (77) und (78).



77



78

Das Amid (77) wird in Form feiner Prismen vom Schmelzpunkt 114,5°- 115,5° erhalten, während das Amid (78) als blassgelbes, zähes Oel anfällt. Eine Bildung der Aethylester kann bei dieser Bestrahlung auch gaschromatographisch nicht festgestellt werden *).

---

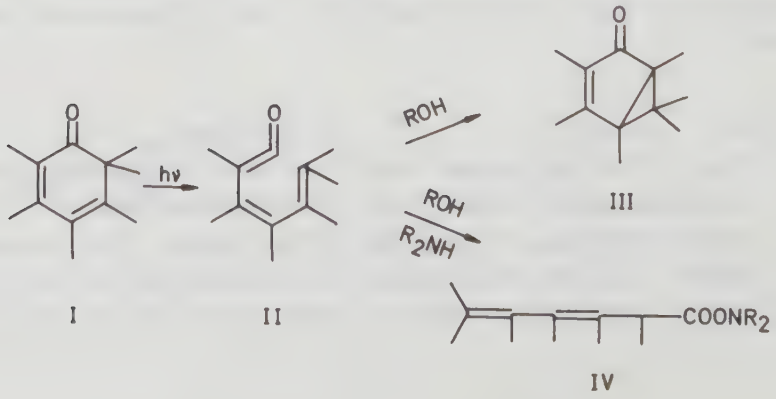
*) Dass Ketene mit Aminen sehr viel rascher reagieren als mit Alkoholen, geht deutlich aus einem Versuch Hart's [38] hervor. Bestrahlung des Dienons (I) in Alkohol führt primär zum Keten (II), das vollständig zum Cyclopropylketon (III) cyclisiert. Wird die Bestrahlung jedoch in Alkohol mit einem ge-

Die Strukturbestimmung der Methylester, Anilide und Amide erfolgt auf Grund der spektroskopischen Daten, insbesondere der Kernresonanzspektren. Da ihre Grundstruktur den Aethylestern (70) und (71) entspricht, wird an dieser Stelle auf eine ausführliche Besprechung verzichtet.

Die Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung in den Verbindungen (71), (74), (76) und (78) kann nicht aus den spektroskopischen Daten abgeleitet werden. Wie unten gezeigt wird, bildet sich das Keten (72), der Vorläufer dieser Verbindungen, in der syn-Konfiguration. Es kann daher angenommen werden, dass der Benzylrest auch in den Verbindungen (71), (74), (76) und (78) syn-Stellung zur Carbonylfunktion einnimmt.

Bestrahlung der Aldehyde (53) oder (55) in inerten Lösungsmitteln durch Pyrexglas ergibt vollständige Isomerisierung zum Keten (72), das bei -60° stabil ist. Die Ketenlösung weist eine

*)(Forts. von Seite 33) ringen Anteil Dimethylamin durchgeführt, so wird als Produkt das Amid (IV) isoliert.



deutliche gelbgrüne Färbung auf, wie sie nach Gutsche und Baum[39] für Dialkylketene charakteristisch ist *). Im UV-Spektrum ist ausserdem eine Endabsorption bei 220 nm (10000) feststellbar.

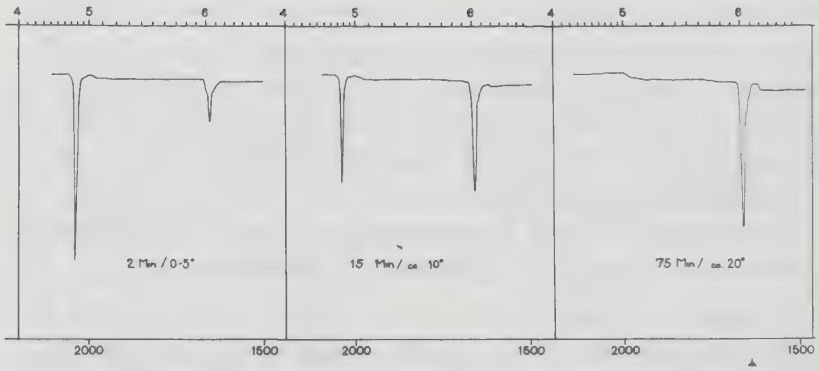
Das IR-Spektrum des Ketens (72) wird nach Bestrahlung in absolutem Tetrachlorkohlenstoff bei einer Temperatur von -15° bis -20° in einer vorgekühlten Zelle aufgenommen. Wie aus Figur 4 ersichtlich, weist das Keten eine sehr intensive Absorptionsbande bei 2110 cm^{-1} auf, die bei Zimmertemperatur allmählich verschwindet unter Rückbildung der Aldehyd-Bande bei 1665 cm^{-1}. In der Literatur werden Banden zwischen 2132 cm^{-1} und 2153 cm^{-1} für Dialkylketene [42] und Banden zwischen 2100 cm^{-1} und 2130 cm^{-1} für verschiedene konjugierte Ketene [43] angegeben.

Durch Einengen der bestrahlten Tetrachlorkohlenstoff-Lösung bei -20° wird eine konzentrierte, gelbe Lösung des Ketens (72) erhalten, deren NMR-Spektrum in Figur 4 dargestellt ist. Bei δ 5,38 erscheint das Signal eines Vinylprotons als Triplett, aufgespalten (J=7,0 Hz) durch Kopplung mit den benachbarten Methylenprotonen, die bei δ 3,30 als Dublett erscheinen. Im Spektrum sind nebst den Signalen des Ketens noch deutliche Spuren von trans-Aldehyd (55) zu erkennen.

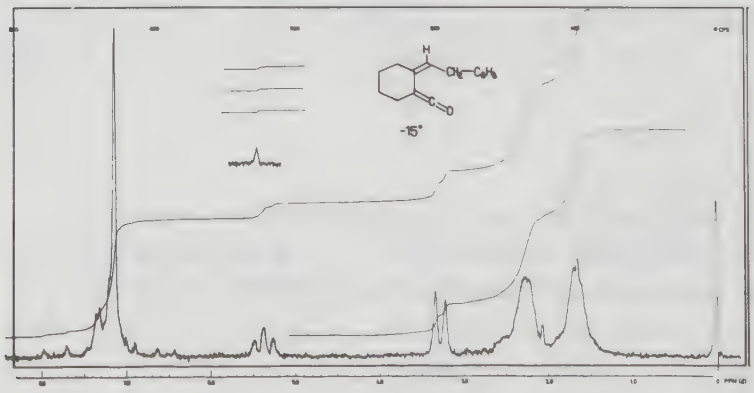
---

*) Die Absorption ist dem bei Ketenen extrem langwelligen $n \rightarrow \pi^*$-Uebergang zuzuschreiben [40]. Das Absorptionsmaximum von Diäthylketen beispielsweise liegt bei 375 nm [41].

Figur 4



Keten (72), IR-Spektrum in CCl_4

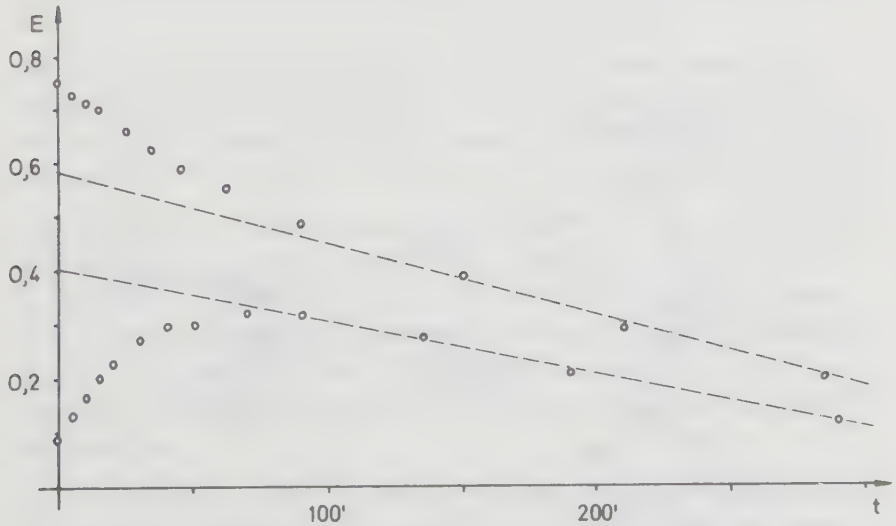


Keten (72), NMR-Spektrum (60 MHz) in CCl_4

3.3.2. Photochemische cis-trans-Isomerisierung

Wird eine ätherische Lösung des cis-Aldehyds (53) mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so tritt rasche cis-trans-Isomerisierung ein. Die Bildung des trans-Isomeren (55) ist erkennbar an der Zunahme der charakteristischen UV-Bande bei 324 nm. Umgekehrt wird bei Bestrahlung des trans-Aldehyds (55) zu Beginn eine rasche Abnahme der Extinktion festgestellt, welche auf eine trans-cis-Isomerisierung zurückgeführt wird. Da sich in beiden Fällen eine kontinuierliche, etwas langsamere Abnahme der Extinktion unter Bildung des Ketens (72) anschliesst, lässt sich die Lage des sich einstellenden photochemischen cis-trans-Gleichgewichtes nicht ohne weiteres bestimmen.

Wird die Extinktion bei 324 nm, dem Absorptionsmaximum der trans-

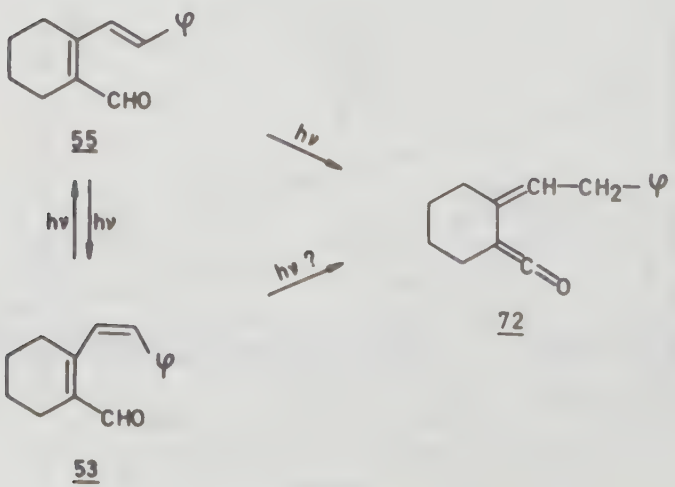


Figur 5

Verbindung, gegen die Zeit aufgetragen, so lässt sich aus dem Verlauf der Kurven eine grobe Abschätzung der Gleichgewichtslage durchführen. Ausgehend vom trans-Aldehyd wird ein oberer, ausgehend vom cis-Aldehyd ein unterer Grenzwert erhalten, wie dies aus Figur 5 ersichtlich wird.

Die Auswertung der Bestrahlung in Benzol ergibt für den Anteil an trans-Aldehyd im photostationären Gleichgewicht einen Wert von 80 % als obere und einen Wert von 52 % als untere Limite. Aus analogen Bestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln werden Mittelwerte für den Anteil an trans-Aldehyd von 70 % bis 90 % erhalten.

Im Laufe dieser Untersuchungen hat es sich gezeigt, dass das Keten (72) sowohl bei der Bestrahlung von trans-Aldehyd (55) als auch von cis-Aldehyd (53) gebildet wird. Wir haben nun bei der Bestrahlung von cis-Aldehyd (53) festzustellen versucht, ob die Ketenbildung direkt oder erst nach beginnender Bildung von trans-



Aldehyd einsetzt. Zu diesem Zweck kann die Ketenbildung durch gaschromatographische Bestimmung der gebildeten Aethylester und die cis-trans-Isomerisierung durch Messung der UV-Absorption bei 324 nm quantitativ verfolgt werden. Die Resultate der Versuche zeigen, dass die Ketenbildung zwar schon zu Beginn, jedoch mit verminderter Geschwindigkeit erfolgt und erst nach der Einstellung des cis-trans-Gleichgewichtes die volle Geschwindigkeit erreicht. Dies bedeutet, dass die Ketenbildung aus dem cis-Aldehyd zumindest mit geringerer Quantenausbeute erfolgt als aus dem trans-Aldehyd. Ob sich überhaupt Keten direkt aus dem cis-Aldehyd bildet, kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da die cis-trans-Isomerisierung sehr rasch erfolgt und zudem der eingesetzte cis-Aldehyd von der Darstellung her immer Spuren von trans-Aldehyd enthält.

3.3.3. Thermische Rückisomerisierung des Ketens

Wie erwähnt, erfolgt im Dunkeln schon bei Zimmertemperatur Rückbildung des trans-Aldehyds (55) aus dem Keten (72). Beim Verfolgen der Reaktion durch Messung der UV-Absorption bei 324 nm wird zu 95 % Rückbildung von trans-Aldehyd festgestellt.

Im NMR-Spektrum des zurückgewonnenen Aldehyds sind Spuren von cis-Aldehyd (53) zu erkennen; nach Integration über den Aldehyd-Protonen beträgt der Anteil an cis-Isomerem 3 %. Es lässt sich nicht feststellen, ob dieser cis-Aldehyd ebenfalls aus dem Keten (72) entstanden ist, oder ob er als Ueberrest in der bestrahlten Lösung vorhanden war; das letztere scheint jedoch eher zuzutreffen.

Die Rückisomerisierung verläuft über mehrere Halbwertszeiten nach erster Ordnung mit den folgenden Geschwindigkeitskonstanten:

Lösungsmittel	Temperatur	$k \cdot 10^{-4} sec^{-1}$
Aether	3,2°	0.816
"	16,5°	2,87
"	30,2°	10,96
Acetonitril	16,6°	7,42
Cyclohexan	16,6°	1,85

Für die Reaktion in Aether errechnen sich die Aktivierungsparameter zu:

$$\Delta H^{\neq} = 16,6 \pm 0,5 \text{ kcal Mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\neq} = -17,5 \pm 1,5 \text{ EE}$$

Der stark negative Wert der Aktivierungsentropie ist charakteristisch für einen intramolekularen Verlauf der Reaktion, und der relativ geringe Lösungsmitteleffekt schliesst polare Zustände im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus. Die Reaktion kann daher als sigmatrope 1,5-Wasserstoffverschiebung angesehen werden [3].

72 55

Damit ergibt sich ein indirekter Beweis für die cis-Stereochemie der exocyclischen Doppelbindung im Keten (72), da sich nur bei cis-Anordnung der Benzylgruppe und der Ketenfunktion eine intramolekulare 1,5-Wasserstoffverschiebung zum Aldehyd (55) formulieren lässt.

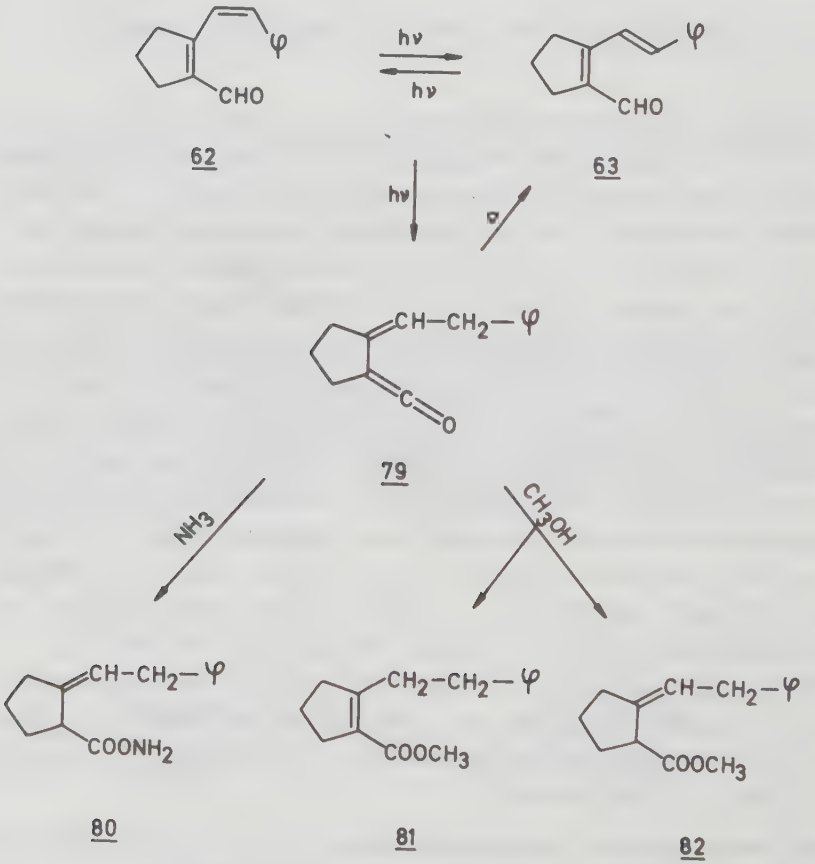
3.4. Photochemische Reaktionen der 5-Ring-Pentadienale

Bei Bestrahlen der 5-Ring-homologen cis- und trans-Aldehyde (62) und (63) in Aether oder Methanol tritt rasche cis-trans-Isomerisierung ein, wobei im photostationären Gleichgewicht das trans-Isomere überwiegt. Eine Bestimmung der Mengenverhältnisse aus dem UV-Spektrum ist schwierig, da der cis- und der trans-Aldehyd in der Gegend von 300 nm starke Absorptionsbanden aufweisen.

Längere Bestrahlung einer Lösung von trans-Aldehyd (63) in absolutem Aether führt zur Bildung des gelbgrün gefärbten Ketens (79), das bei -60° stabil ist. Durchleiten von Ammoniak durch die gekühlte Reaktionslösung ergibt ein Gemisch von Amiden, aus dem das Amid (80) nach wiederholter chromatographischer Auftrennung kristallin erhalten wird. Seine Struktur (Figur 6) folgt aus den spektroskopischen Daten. Im IR-Spektrum zeigen sich Banden bei 3350 cm^{-1} und 3180 cm^{-1}, die für unsubstituierte Amide charakteristisch sind. Im weiteren treten Banden bei 1655 cm^{-1} (Amid I) und bei 1625 cm^{-1} (Amid II) auf. Die exocyclische Lage der Doppelbindung geht aus dem NMR-Spektrum hervor, in dem die drei Protonen der Seitenkette als A_2X-Spektrum (J=7 Hz) bei δ 3,35 und δ 5,70 auftreten.

Nach Bestrahlung in absolutem Methanol werden die beiden Methylester (81) und (82) (Figur 6) als Gemisch im Verhältnis 1 : 2 isoliert. Im IR-Spektrum erscheinen die Carbonylbanden des konjugierten sowie des unkonjugierten Esters bei 1710 cm^{-1} und

1735 cm^{-1}. Im NMR-Spektrum sind insbesondere die Signale von zwei verschiedenen Methoxygruppen bei δ 3,52 und δ 3,63 sowie die Signale der Seitenketten, ein breites Singlett bei δ 2,75 (Verbindung 81) und ein A_2X-Spektrum bei δ 3,34 / 5,52 (Verbindung 82), zu erkennen.



Figur 6

Bleibt eine Lösung des Ketens (79) in absolutem Aether bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich durch 1,5-Wasserstoffverschiebung der trans-Aldehyd (63) zurück. Die Reaktion verläuft nach erster Ordnung und zeigt bei 30,3° eine Geschwindigkeitskonstante $k = 5{,}75 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$. Dieser Wert von k ist um einen Faktor 0,52 kleiner als derjenige des 6-Ring-Homologen, was möglicherweise auf den grösseren Abstand der reagierenden Zentren im Keten (79) zurückzuführen ist.

3.5. Keten-Decarbonylierung

Wird eine Lösung des Ketens (72) in absolutem Aether während längerer Zeit mit dem ungefilterten Licht eines Hg-Hochdruck- oder Niederdruckbrenners bestrahlt, so lässt sich in einer Aus-

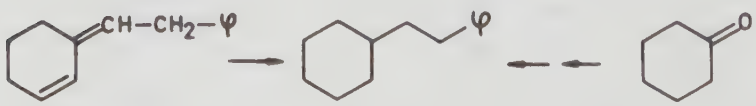
72 83

beute von 42 % ein farbloses Oel der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}$ isolieren. Die Struktur (83) für diese Verbindung ergibt sich aus den spektroskopischen Daten.

So erscheint im UV-Spektrum bei 238 nm eine starke Absorptionsbande (23000), die nach dem Fehlen einer Carbonylbande im IR-Spektrum einem konjugierten Dien zugeordnet werden kann. Be-

rechnung der UV-Absorption nach Woodward und Fieser [44] ergibt für die Struktur (83) einen Wert von 237 nm, während die beiden anderen möglichen Lagen der Dienkomponente, homoannulare Anordnung oder Konjugation zum Phenylrest, ausser Betracht fallen. Im NMR-Spektrum erscheint ein Dublett bei δ 3,40, das den beiden allylisch-benzylischen Protonen zugeordnet wird. Sie sind aufgespalten durch Kopplung (J=7,5 Hz) mit dem benachbarten Vinylproton, das bei δ 5,25 als breites Triplett erscheint. Zwei weitere Vinylprotonen zeigen sich bei δ 5,5 bis 6,7 als breites Signal. Möglicherweise liegt Verbindung (83) als Gemisch der an der exocyclischen Doppelbindung isomeren Diene vor; dies würde die stark verbreiterten NMR-Signale der ringständigen Vinylprotonen erklären.

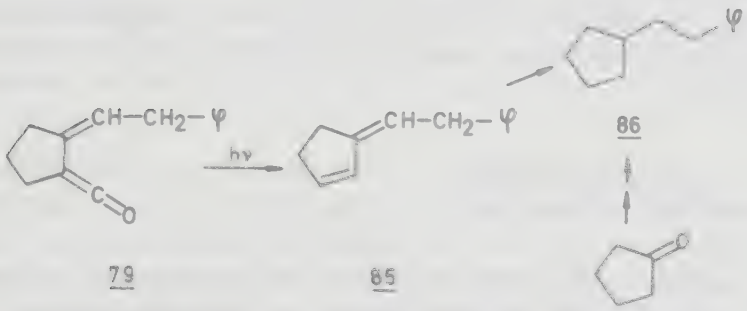
Zur Sicherung der Struktur wird das Dien (83) durch Hydrierung in Phenylcyclohexyläthan (84) übergeführt. Dieser Kohlenwasserstoff wird unabhängig dargestellt durch Grignard-Addition von Phenyläthylbromid an Cyclohexanon, anschliessende Wasserabspaltung und Hydrierung des gebildeten Olefins. Die IR-Spektren der beiden Verbindungen sind identisch.



83 84

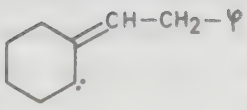
Aus dem 5-Ring-Keten (79) wird unter den oben angegebenen Bedingungen das Dien (85) erhalten, wobei die Ausbeute allerdings nur 22 % - bezogen auf umgesetzten Aldehyd (63) - beträgt. Die Strukturaufklärung erfolgt analog zur 6-Ring-Verbindung. Das UV-

bindungen anwenden lassen.

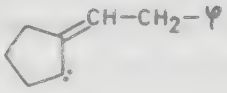


79 85

Die Bildung der Diene (83) und (89) aus den entsprechenden Ketonen wird verständlich auf Grund der Annahme, dass eine photo-



87



88

lytische Decarbonylierung intermediär zu den Carbenen (87) und (88) führt, die durch 1,2-Wasserstoffverschiebung in die Diene (83) und (85) übergehen können.

Eine photolytische Decarbonylierung ähnlicher Art ist von Gutsche und Baum [39] im Jahre 1968 beobachtet worden. Diese Autoren erhalten bei der Photolyse von Bicyclo-[5,2,1]-decan-10-on in Pentan primär Octamethylenketen, das bei weiterer Bestrahlung die Sauerstoff-freien Verbindungen cis-Cyclononen, cis-Bicyclo-[4,3,0]-nonan und cis-Bicyclo-[6,1,0]-nonan liefert. Sie nehmen an, dass das Keten Decarbonylierung zum Octamethylencarben erleidet, aus dem durch 1,2- resp. 1,5- oder 1,3-Wasserstoffverschiebung die erwähnten Produkte entstehen können *).

3.6. Angeregte Zustände

Photochemische Reaktionen erfolgen im allgemeinen aus dem tiefsten Singlett- oder Triplett-Zustand. Es muss aber auch mit Reaktionen gerechnet werden, die ausgehend von einem höheren Triplettzustand erfolgen. Die Charakterisierung photochemischer Reaktionen als Singlett- oder Triplett-Reaktionen kann auf Grund von Sensibilisierungs- oder Löschversuchen erfolgen.

Bei Sensibilisierungsversuchen wird von der Möglichkeit einer Triplettenergie-Uebertragung von einem Sensibilisator-Molekül auf ein Molekül des reagierenden Substrates Gebrauch gemacht. Verläuft die photochemische Reaktion in Gegenwart eines Triplett-Sensibilisators, der alles einfallende Licht selbst absorbiert,

---

*) Nach Kondo [46] geht auch Diphenylketen photolytische Decarbonylierung zum entsprechenden Carben ein.

in gleicher Weise wie ohne Sensibilisator, so stellt sie eine Triplett-Reaktion dar. Wird sie jedoch gehemmt oder vollständig unterbunden, so stellt sie eine Singlett-Reaktion oder die Reaktion eines energetisch höher liegenden Tripletts dar.

Die Untersuchung der photoreaktiven Zustände wird für unser System an den cis- und trans-6-Ring-Aldehyden (53) und (55) durchgeführt. Erschwerend wirkt sich dabei die Tatsache aus, dass die beiden Aldehyde zwei verschiedene Reaktionen, Ketenbildung und cis-trans-Isomerisierung, gleichzeitig eingehen. Diese lassen sich jedoch einzeln charakterisieren, indem die cis-trans-Isomerisierung anhand der UV-Absorption des trans-Aldehyds und die Ketenbildung durch gaschromatographische Bestimmung der gebildeten Methylester quantitativ verfolgt werden können.

Eine systematische Auswahl der Sensibilisatoren ist nur bei bekannter Triplett-Energie der photoreaktiven Verbindung möglich. Ein Versuch zur Bestimmung der Triplett-Energie durch Aufnahme des Phosphoreszenz-Spektrums führt jedoch im Falle des trans-Aldehyds (55) zu keinem Resultat, da sich keine Phosphoreszenz feststellen lässt *). Das kann seinen Grund darin haben, dass sich das Triplett von (55) gar nicht bildet (geringes "intersystem crossing"), oder dass es infolge strahlungsloser Desaktivierung oder chemischer Reaktivität kurzlebig ist.

Um trotz unbekannter Triplett-Energie des Aldehyds (55) die Möglichkeit einer Sensibilisierung zu sichern, haben wir uns auf die Untersuchung energiereicher Triplett-Sensibilisatoren beschränkt.

---

*) Wir danken Herrn Prof. K. Schaffner (ETH, Zürich) für die Aufnahme des Phosphoreszenz-Spektrums.

Ein weiteres Problem bietet die starke Absorption des trans-Aldehyds (55) über dem ganzen UV-Gebiet, wodurch die Auswahl selektiv absorbierender Sensibilisatoren sehr erschwert wird. Als geeignet haben sich schliesslich Acetophenon (E_T= 74 kcal/Mol), Aceton (E_T = 73 kcal/Mol) und Benzol (E_T = 85 kcal/Mol) erwiesen [47], wobei bei Aceton und Benzol zu einem gewissen Grade mit direkter Absorption durch die reagierenden Aldehyde gerechnet werden muss.

Die Sensibilisierungsversuche sind unter Verwendung der weitgehend monochromatisch bei 254 nm emittierenden Hg-Niederdrucklampe durchgeführt worden. Eine nennenswerte Beeinflussung der Geschwindigkeit der cis-trans-Isomerisierung durch die Sensibilisatoren lässt sich dabei nicht feststellen, womit diese Reaktion als Triplett-Reaktion charakterisiert ist.

Dagegen wird, wie aus Figur 7 hervorgeht, die Ketenbildung in Gegenwart von Aceton und Acetophenon deutlich verlangsamt.

So werden nach 5-stündiger Bestrahlung in Methanol in Gegenwart von Acetophenon nur 8 % des Methylestergemisches isoliert, während sich ohne Sensibilisator in 3,8 Stunden zu 80 % das Estergemisch bildet. Bei Bestrahlen in Aceton mit 10 % Methanol wird nach 4 Stunden zu 25 % Bildung der Methylester nachgewiesen. Dabei muss allerdings in Rechnung gestellt werden, dass bis zu 25 % des einfallenden Lichtes vom trans-Aldehyd (55) direkt absorbiert werden. Beide Versuche weisen darauf hin, dass die Ketenbildung nicht über einen energetisch tiefer als 73 kcal/Mol liegenden Triplettzustand verläuft. Es kann aber nicht entschieden werden, ob der reaktive Zustand ein Singlett oder ein höheres Triplett darstellt.

In Benzol mit Zusatz von 10 % Methanol werden ausgehend vom cis- oder vom trans-Aldehyd innert 7 resp. 5,5 Stunden in über 95 % Ausbeute die beiden Methylester gebildet. Da höchstens 5 % des einfallenden Lichtes durch die Aldehyde direkt

Figur 7: Sensibilisierungsversuche (trans-Aldehyd 55)

Lösungsmittel	Sensibilisator	E_T a) kcal/Mol	Direktabs. dch. Edukt	$k_{rel.}$	Ausbeute an Ester
Methanol	--	--	100 %	3,1	80 % c)
Methanol	Acetophenon 10 %	74	0,5 %	1,4	8 % c)
Aceton/10% Methanol	Aceton	73	25 %	1,5	25 % d)
Benzol/10% Methanol	Benzol	85	5 %	1,5	98 % d)
Benzol/10% Methanol b)	Benzol	85	5 %	1,0	98 % d)

a) Triplett-Energie gemäss 47)

b) Versuchausgehend vom cis-Aldehyd (53)

c) isoliert durch Chromatographie an Kieselgel

d) bestimmt durch Gaschromatographie

absorbiert werden, muss die Anregungsenergie vom Benzol übertragen worden sein. Da Benzol jedoch auch Singlett-Energie übertragen kann [48], lässt sich aus diesem Versuch nicht mit Sicherheit zwischen einem Singlett- oder einem höheren Triplett-Zustand unterscheiden.

In der Folge sind Versuche angestellt worden, die cis-trans-Isomerisierung oder die Ketenbildung durch Zusatz von Naphtalin zu löschen. Um eine Direktabsorption des als Löscher eingesetzten Naphtalins zu vermeiden, ist der Aldehyd mit dem Licht einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt worden, deren Emission unter 320 nm

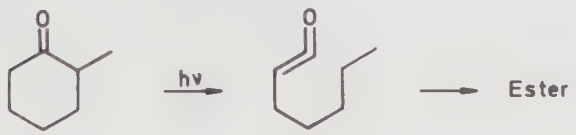
mittels einer Naphtalin/Aceton-Filterlösung eliminiert worden ist. Eine Beeinflussung der cis-trans-Isomerisierung oder der Ketenbildung durch Zusatz von Naphtalin in 0,1-molarer Konzentration lässt sich nicht feststellen. Durch dieses Ergebnis lässt sich ein langlebiges Triplett, dessen Energie mehr als 61 kcal/Mol ($=E_T$ von Naphtalin) beträgt, als reaktiver Zustand für die cis-trans-Isomerisierung sowie für die Ketenbildung ausschliessen.

Durch die Ergebnisse der Sensibilisierungsversuche wird die cis-trans-Isomerisierung als Triplett-Reaktion charakterisiert. Die Tatsache, dass sie sich durch Naphtalin nicht löschen lässt, kann als Hinweis auf eine sehr rasche Reaktion betrachtet werden. Sie kann möglicherweise als rasche Triplett-Reaktion für das Fehlen der Phosphoreszenz verantwortlich sein.

Ueber den angeregten Zustand, der zur Ketenbildung führt, kann nur ausgesagt werden, dass er nicht ein Triplett mit kleinerer Energie als 74 kcal/Mol sein kann. Er kann jedoch ein Triplett mit höherer Energie oder ein Singlett darstellen.

4. Ketene als Zwischenprodukte bei photochemischen Reaktionen

Ketene als Zwischenprodukte bei photochemischen Reaktionen sind in verschiedenen Systemen festgestellt worden [49]. So können gesättigte cyclische Ketone, wie zum Beispiel (89), durch photochemische α-Spaltung mit anschliessender Wasserstoffverschiebung in Ketene der Struktur (90) übergehen, welche ihrerseits mit dem als Lösungsmittel verwendeten Alkohol die entsprechenden Ester bilden.

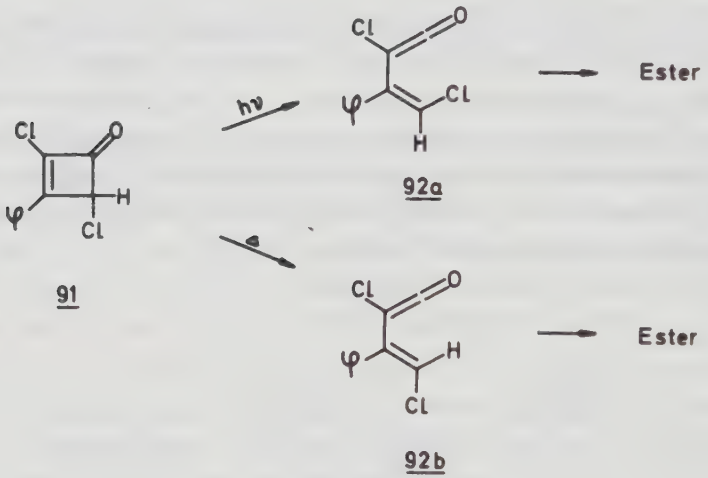


89 90

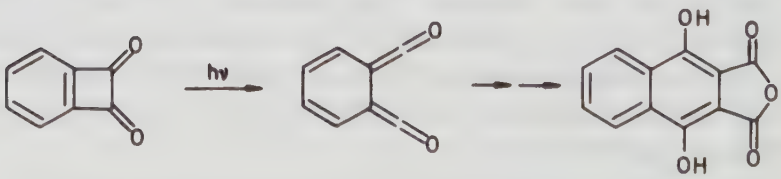
Durch viele Beispiele belegt ist die Bildung ungesättigter Ketene durch photochemische oder thermische Ringöffnung ungesättigter cyclischer Ketone. In der Mehrzahl der beschriebenen Beispiele sind die Ketene nicht als solche isoliert worden. Ihre Charakterisierung ist meist erfolgt durch Ueberführung in die entsprechenden Ester und Säureamide durch Reaktion mit Alkoholen oder Aminen.

Eine Ketenbildung kann schon beim einfachsten ungesättigten Ringketon, dem Cyclobutenon, festgestellt werden. So erleidet 2,4-Dichloro-3-phenylcyclobutenon (91) bei Bestrahlung Ringöff-

nung zum Keten (92a), wie aus der Bildung der entsprechenden Aethylester gefolgert wird [50]. Dieselbe Ringöffnung kann auch thermisch durchgeführt werden, führt aber zum isomeren Keten (92b).



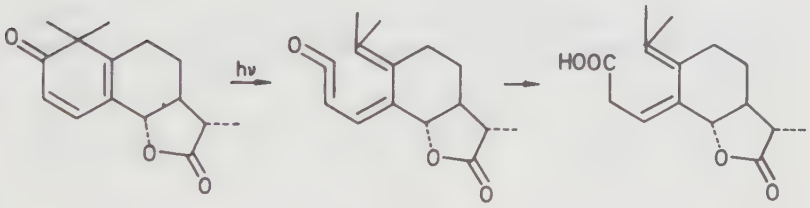
Eine Spaltung ähnlicher Art wird von Staab [51] bei der Bestrahlung von Benzobutendion (93) vermutet. Die Charakterisierung der



93 94 95

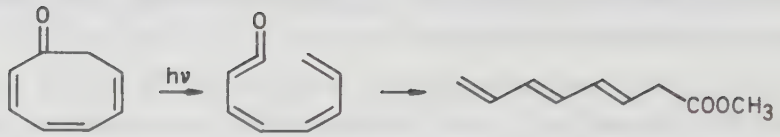
Ketenzwischenstufe (94) beruht in diesem Falle auf der Diels-Alder-Addition von Maleinsäureanhydrid an die Carbonyl-C-Atome unter Bildung der Verbindung (95).

Wie an vielen Beispielen gezeigt worden ist [52], bilden sich bei der Bestrahlung von linear konjugierten Cyclohexadienonen ungesättigte Ketene. So erleidet das aus α-Santonin photochemisch gebildete Dienon (96) bei weiterer Bestrahlung Ringöffnung zum Keten (97), das in Gegenwart von Wasser in Photosantonsäure (98) übergeht [53].



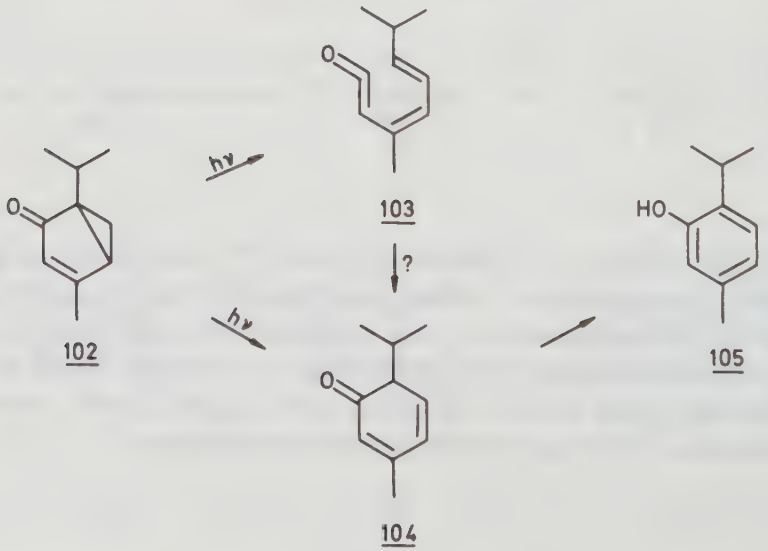
96 97 98

Cyclooctatrienon (99) liefert nach Büchi [54] bei Bestrahlung in Methanol neben anderen Produkten offenkettige Methylester unbekannter Konfiguration, die nach längerer Lichteinwirkung in den all-trans-Methylester (101) übergehen. Die Bildung dieses Methylesters lässt auf das Auftreten eines ungesättigten Ketens der Struktur (100) als Zwischenprodukt schliessen.



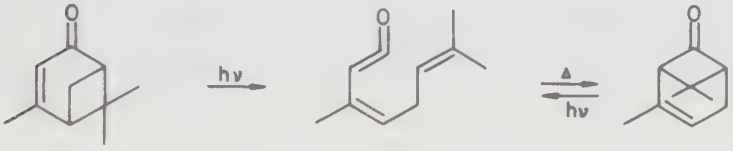
99 100 101

Photochemische Ringöffnung unter Bildung ungesättigter Ketene ist nicht auf Cyclobutenone, Cyclohexadienone und Cyclooctatrienone beschränkt; eine Ketenbildung wird auch bei verschie-



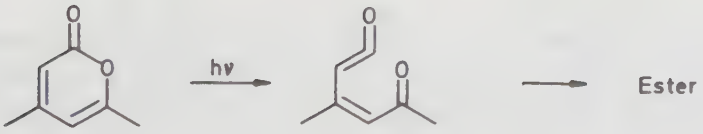
denen bicyclischen Systemen festgestellt. So hat Chapman [55] festgestellt, dass Bestrahlung von Umbellulon (102) bei einer Temperatur von -190° zwei Photoprodukte, Keten (103) und Dienon (104), ergibt. Das Dienon (104) geht bei -90° in Thymol (105) über, während das Keten (103) erst bei -70°, vermutlich über das Dienon (104), zu Thymol isomerisiert.

Als weiteres Beispiel sei die photochemische Isomerisierung von Verbenon (106) angeführt. Erman [56] hat nachgewiesen, dass Verbenon unter Einwirkung von ultraviolettem Licht Ringöffnung zum Keten (107) erleidet, das thermisch zu Chrysanthenon (108) cyclisiert. Chrysanthenon selbst kann photochemisch wieder Ringöffnung zum Keten (107) eingehen.



106 107 108

Schliesslich wird aus einer Arbeit von de Mayo [57] ersichtlich,



109 110

dass auch aus ungesättigten Lactonen wie (109) bei der Bestrahlung Ketene (110) gebildet werden.

Das gemeinsame Merkmal der besprochenen ketenbildenden Reaktionen ist eine photochemische Ringöffnung an der Carbonylgruppe unter Bildung eines zumeist ungesättigten Ketens.

Die von uns an den Dienalen (55) und (63) beobachtete Ketenbildung erfolgt nicht durch Ringöffnung eines cyclischen Ketons, sondern durch eine 1,5-Verschiebung des Aldehydprotons im konjugiert ungesättigten Dienal. Eine derartige 1,5-Verschiebung eines Aldehyd-Wasserstoffs unter Bildung eines Ketens ist unseres Wissens bis jetzt nicht beschrieben worden.

Hingegen sind an 1,3,5-Hexatrienen formal analoge 1,5-Verschiebungen von Vinyl-Wasserstoffatomen beobachtet worden. So bildet

111 112

sich unter Lichteinwirkung aus allo-Ocimen (111) das Allen (112) in guter Ausbeute [58].

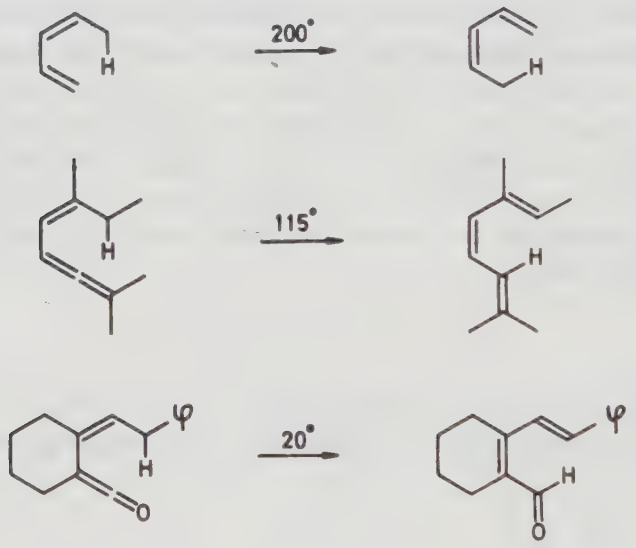
Eine analoge Reaktion wird von Srinivasan [59] bei der Bestrahlung von 1,3,5-Hexatrien in der Gasphase beobachtet.

Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang eine neuere Beobachtung von Pitts [60]. Nach Bestrahlung von Crotonaldehyd (113) in der Dampfphase zeigt sich im IR-Spektrum des Produkts eine starke Bande bei 2132 cm^{-1}, welche photochemisch gebildetem Aethylketen (114) zugeschrieben wird. Das Aethylketen kann durch eine 1,3-Verschiebung des Aldehyd-Wasserstoffatoms aus dem α,β-ungesättigten Aldehyd entstanden sein. Die Reaktion sollte als photochemische 1,3-Wasserstoff-Verschiebung suprafacial verlaufen, was in dem System ohne weiteres möglich ist. Eine thermische Rückisomerisierung ist dagegen, da antarafacial, kaum zu erwarten. Das von Pitts beobachtete Verschwinden der Ketenbande bei Zimmertemperatur muss wohl einen anderen Grund haben.

113 114

Im Gegensatz zum System von Pitts ist eine thermische Rückisomerisierung zum Aldehyd in den Ketenen (72) und (79) sehr wohl möglich. Als thermische 1,5-Wasserstoff-Verschiebung sollte sie suprafacial verlaufen, während die photochemische Verschiebung zum Keten einen antarafacialen Verlauf nehmen sollte. Das Pentadienal-System weist genügend Flexibilität auf, dass beide Prozesse ablaufen können.

Thermische 1,5-H-Verschiebungen an 1,3-Dienen sind in grosser Zahl bekannt. Ein umfassendes Uebersichtsreferat ist von Roth in der Chimia [61] veröffentlicht worden. Bei einer Durchsicht der bekannten Beispiele fällt auf, dass in allen Fällen sehr drastische Bedingungen erforderlich sind. Während die Verschiebung im Falle der von uns untersuchten Ketene schon bei Zimmertemperatur verläuft, erfolgt die 1,5-Wasserstoff-Verschiebung in 1,3-Dienen erst bei Temperaturen oberhalb 200°.



Figur 8

Allerdings hat schon Crowley [58] im Falle der thermischen Rückisomerisierung von 2,6-Dimethyloctatrien-2,3,5 (112) zu allo-Ocimen (111) festgestellt, dass die Wasserstoff-Verschiebung an die Allen-Gruppierung unter bedeutend milderen Bedingungen verläuft als die entsprechende Verschiebung in den normalen Dienen.

Eine Zusammenstellung der Reaktionsbedingungen ist in Figur 8 gegeben.

Es kann angenommen werden, dass der hohe, im kumulierten Doppelbindungssystem gespeicherte Energiebetrag verantwortlich ist für die relativ milden Bedingungen, unter denen die formal analogen 1,5-Wasserstoff-Verschiebungen an Allen- und Keten-Gruppierungen verlaufen.

Eine derart hohe Reaktivität von Ketenen wird auch in anderen elektrotropen Reaktionen beobachtet. So ist die Cycloaddition von Ketenen an Olefine unter Bildung von Cyclobutanonen eine bereits bei Zimmertemperatur mit Leichtigkeit verlaufende Reaktion [62].

Auch die im Grundzustand erfolgende elektrocyclische Ringschlussreaktion von ungesättigten Ketenen zu den entsprechenden Cyclohexadienonen verläuft unter bemerkenswert milden Bedingungen.

115 116

So ist für die Cyclisierung des Ketens (115), der thermischen Umkehrreaktion der oben erwähnten lichtinduzierten Ketenbildung, eine freie Aktivierungsenergie $\Delta F^{\neq}$ von 14 kcal/Mol gefunden worden [63], gegenüber 30 kcal/Mol für die analoge Cyclisierung von 1,3,5-Hexatrien [64] und 2,6-Dimethylhepta-1,3,5-trien [65].

T e i l II

PHOTOCHEMIE α,β-UNGESAETTIGTER KETONE MIT SUBSTITUENTEN IN γ-STELLUNG

1. E i n l e i t u n g

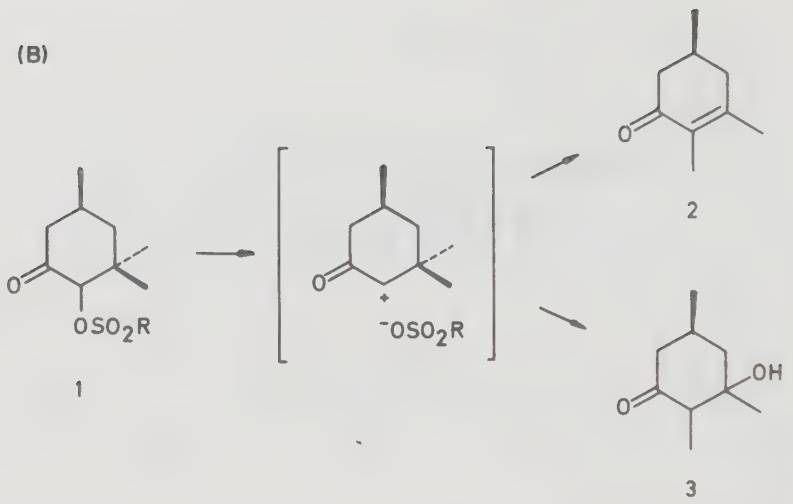
Wie von Zimmerman [70] vor einiger Zeit gezeigt wurde, lässt sich die photochemische Reaktionsweise von α-Halogen und α-Acyloxyketonen plausibel interpretieren unter Annahme einer Abspaltung der α-ständigen Gruppe im photochemischen Primärprozess. Diese Substituenten können entweder homolytisch als Radikal oder heterolytisch als Anion austreten.

So zeigt Chloraceton bei Bestrahlung in der Gasphase eine homolytische Abspaltung des Chloratoms gemäss (A) [71].

(A)

Das α-Sulfonyloxyketon [1] andrerseits führt bei der Bestrahlung in Dioxan/Wasser zu den Produkten [2] und [3], was auf eine ionische Abspaltung der Sulfonyloxy-Gruppe gemäss (B) hinweist [72].

(B)



In diesem Zusammenhang war es von Interesse, nähere Angaben über die Photo-Reaktivität der entsprechenden vinylogen Systeme, das heisst der γ-Acyloxy-α,β-ungesättigten Ketone, zu erhalten.

Im folgenden werden Versuche zur Synthese einer Modellverbindung des erwähnten Typs beschrieben, und anschliessend wird über das photochemische Verhalten verschiedener in der Literatur beschriebener γ-Acyloxy-α,β-ungesättigter Ketone berichtet.

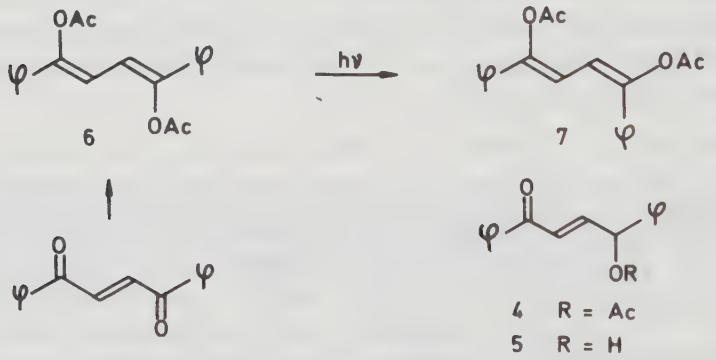
2. Versuche zur Synthese von 4-Acetoxy-1,4-diphenylbut-2-en-1-on [4]

Als Ausgangssubstanz für einen Syntheseversuch wird das leicht zugängliche trans-Dibenzoyläthylen [73] gewählt in der Absicht, durch selektive Reduktion der einen Carbonylgruppe das 4-Hydroxy-1,4-diphenyl-but-2-en-1-on [5] und daraus verschiedene acylierte Derivate darzustellen.

Reduktion mit $LiAl(OtBu)_3H$ in Tetrahydrofuran nach der Methode von H.C. Brown [74 a)] ergibt jedoch nicht das Hydroxyketon [5]. Stattdessen werden Dibenzoyläthan, 4-Hydroxy-1,4-diphenylbutan-1-on und 3,4-Dibenzoyl-1,6-diphenylhexan-1,6-dion nebst weiteren, nicht identifizierten Produkten isoliert. Nach Arbeiten von Brown [74b)] ist kaum zu erwarten, dass die partielle Reduktion mit anderen komplexen Hydriden selektiver verläuft.

Da die Möglichkeit besteht, dass gebildetes Hydroxyketon [5] unter den Bedingungen der Reaktion oder der Aufarbeitung zu Dibenzoyläthan isomerisiert, wird in einem neuen Ansatz das Reaktionsgemisch mit Acetanhydrid versetzt in der Hoffnung, gebildetes Hydroxyketon [5] durch Acetylierung abzufangen. Nach längerem Stehen lässt sich hierbei als Hauptprodukt eine kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 174,5°- 175,5° isolieren, die auf Grund ihrer spektroskopischen Daten als 1,4-Diacetoxy-1,4-diphenyl-butadien-1,3 [6] charakterisiert wird. Das IR-Spektrum wird dominiert von zwei starken Banden bei 1750 cm^{-1} und 1190 cm^{-1}, die für Enolacetate charakteristisch sind. Das NMR-Spektrum zeigt bei δ 2,30 ein zwei Methylgruppen entsprechendes Singlett und bei δ 6,50 ein Singlett zweier Vinylprotonen.

Es lässt somit eine symmetrische cis-cis- oder trans-trans-Konfiguration der Dienkomponente als wahrscheinlich erscheinen [75]. Im UV-Spektrum tritt eine langwellige Bande bei 327 nm (41000) auf. Auf Grund eines Vergleichs mit der UV-Absorption der drei isomeren Diphenylbutadiene [76] lässt sich der Verbindung [6] die trans-trans-Konfiguration zuordnen *).



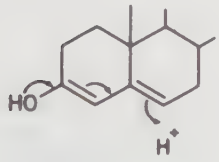
Eine Bestätigung der Stereochemie ergibt sich aus der Ueberführung der trans-trans-Verbindung [6] in das cis-trans-Isomere [7], das bei der Bestrahlung in Form von farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 125,5° - 127° anfällt. Die Verbindung weist ein UV-Maximum bei 313 nm (24000) auf, und im NMR-Spektrum erscheinen wie er-

---

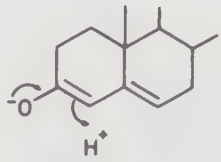
*) Trans-trans-Diphenylbutadien zeigt in Benzol ein Absorptionsmaximum bei 334 nm (48000), während das cis-trans-Isomere bei 319 nm (27000) und das cis-cis-Isomere bei 307 nm (27000) absorbieren.

wartet ein AB-Signal (J = 11,5 Hz) der zwei nicht äquivalenten Vinylprotonen bei δ 6,25 und δ 6,60 sowie Signale je einer Methylgruppe bei δ 2,20 und δ 2,35.

Das Dienolacetat [6] weist die Oxidationsstufe des Acetoxyketons [4], dessen Synthese angestrebt wird, auf. Hydrolyse der einen Enolacetat-Gruppierung sollte daher je nach dem Ort der Protonierung zum gewünschten α,β-ungesättigten Keton [4] oder aber zum β,γ-ungesättigten Isomeren [8] führen. In diesem Zusammenhang verdienen Arbeiten von Ringold [77] Beachtung, aus denen hervorgeht, dass die Protonierung von Enolen nicht an derselben Stelle erfolgen muss wie die Protonierung der entsprechenden Enolat-Anionen. So werden in den untersuchten Steroid-Derivaten die Enole in 6-Stellung (A), die Enolate jedoch in 4-Stellung (B) protoniert.



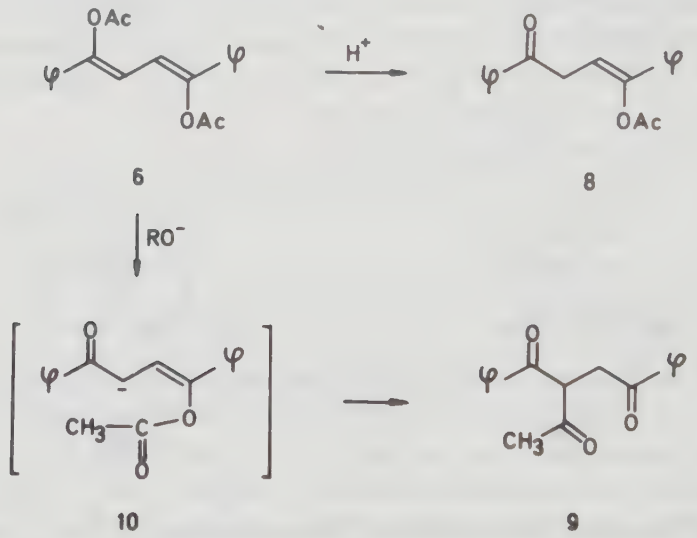
(A)



(B)

Partielle saure Hydrolyse des Dienolacetates [6] durch verdünnte Schwefelsäure ergibt jedoch ausschliesslich das β,γ-ungesättigte γ-Acetoxyketon [8]. Die starken IR-Banden dieser Verbindung bei 1760 cm^{-1} und 1685 cm^{-1} zeigen die Anwesenheit einer Enolacetat- und einer Arylketon-Gruppierung. Im NMR-Spektrum erscheint die Methylgruppe als Singlett bei δ 2,30 und die Methylengruppe in α-Stellung zur Carbonylgruppe als Dublett bei δ 3,82 (J = 6,5 Hz). Ausserdem ist das Signal des benachbarten Vinylprotons bei δ 6,24 als Triplett (J = 6,5 Hz) erkennbar.

Nach Hydrolyse des Dienolacetates [6] in verdünnter Natronlauge wird Dibenzoyläthan als einziges Produkt isoliert. Dagegen erfolgt beim Versuch, mit Kalium-tert.butylat in absolutem Tetrahydrofuran eine partielle Hydrolyse durchzuführen, eine unerwartete Umlagerung. In einer Ausbeute von 70 % bildet sich 2-Acetyl-1,4-diphenylbutan-1,4-dion [9], dessen Struktur auf Grund der spektroskopischen Daten ermittelt und durch Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe [78] bestätigt wird.

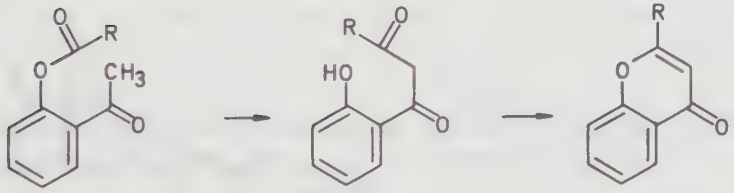


Die Behandlung des Dienolacetates [6] mit Kalium-tert.butylat führt wohl primär zur Bildung des mesomeren Anions [10]. Dieses kann durch O→C-Acylwanderung und anschliessende Ketonisierung in das Triketon [9] übergehen. Die Bildung dieses Triketons in Gegenwart der Base erfolgt innert weniger Minuten. Durch Dünnschichtchromatographie kann gezeigt werden, dass auch bei Durch-

führung der Hydrolyse von [6] in verdünnter Natronlauge intermediär das Triketon [9] auftritt. Dieses ist somit der unmittelbare Vorläufer des bei längerer Hydrolyse isolierten Dibenzoyläthans.

Für den Ablauf dieser O→C-Acylwanderung scheint eine günstige sterische Anordnung der reagierenden Zentren - Carbanion und Carbonyl-Kohlenstoffatom - Bedingung zu sein. Diese Anforderung ist in unserem System mit dem fünfgliedrigen Uebergangszustand, der eine cis-Doppelbindung enthält, zweifellos erfüllt.

Aus der Literatur sind Acylwanderungen von Sauerstoff zu Kohlenstoff, die über einen sechsgliedrigen Uebergangszustand verlaufen, bekannt; als Beispiel kann die zur Synthese von Chromonen häufig verwendete Baker-Venkataraman-Umlagerung [79] von o-Acyloxyacetophenonen wie [11] angeführt werden.



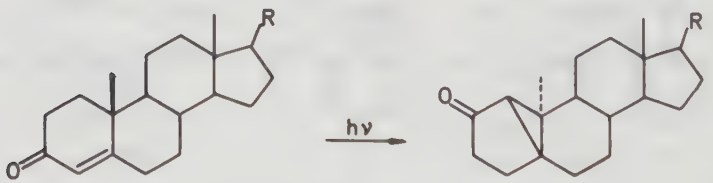
11 12 13

Im Lichte der diskutierten Ergebnisse scheint das gesuchte Hydroxyketon [5] infolge seiner Enolisierungstendenz kaum auf dem eingeschlagenen Wege herstellbar zu sein. In der Folge sind daher einige in der Literatur beschriebene α,β-ungesät-

tigte γ-Acyloxyketone auf bekanntem Wege dargestellt und auf ihr photochemisches Verhalten hin untersucht worden.

3. Bestrahlung von 6β-Acetoxy-cholest-4-en-3-on [16]

Wie von Gardner gezeigt worden ist [80], erleidet Cholest-4-en-3-on [14] bei der Bestrahlung in tert.-Butanol eine Umlagerung vom Santonin-Lumisantonin-Typ unter Bildung des Lumicholestenons [15]. Diese Umlagerung erfolgt mit sehr kleiner Quantenausbeute und ist von Dimerisierungsreaktionen begleitet.



14 15

In 6-Stellung substituierte Cholest-4-en-3-one sind in der Literatur beschrieben und relativ leicht zugänglich [81]. Durch

einen Vergleich der Photoreaktivität dieser Verbindungen mit derjenigen des Cholestenons [14] sollte sich eine allgemeine Aussage über den Einfluss von γ-Substituenten auf das photochemische Verhalten α,β-ungesättigter Ketone machen lassen.

Ein erster Hinweis auf eine Beteiligung der γ-Acetoxygruppen an der Photoreaktion ergibt sich auf Grund der grösseren Photoreaktivität der 6-Acyloxy-cholestenone gegenüber dem unsubstituierten Cholestenon bei der Bestrahlung unter gleichen Bedingungen.

In der Figur 1 sind die Bestrahlungszeiten angegeben, nach welchen die Extinktion des intensiven UV-Maximums auf die Hälfte abgenommen hat.

Figur 1: Vergleichende Photoreaktivität verschiedener Cholest-4-en-3-one mit Substituenten in 6-Stellung.

Substituent in 6-Stellung	H	β OH	α OH	β OAc	α OAc	β OBz
t 1/2 a)	20H	38 H	13 H	0,95 H	1,65H	0,85H

a) Benötigte Zeit zur Abnahme der intensiven UV-Bande auf die Hälfte.

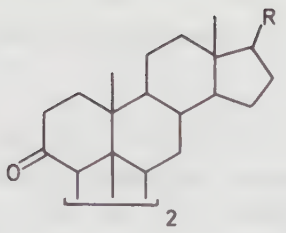
Während die Umsatzgeschwindigkeit der 6-Hydroxyverbindungen von der Grössenordnung der für Cholestenon selbst bestimmten Geschwindigkeit ist, führen Acetoxy- und Benzoyloxy-Substituenten zu einer Beschleunigung um einen Faktor zwischen 12 und 25. Neben der Art der Substituenten zeigt auch deren Stereochemie einen Einfluss auf die Reaktivität. So reagiert das 6β-Acetoxycholestenon [16] etwas doppelt so rasch als die ent-

sprechende 6α-Verbindung [17]. Diese verstärkte Reaktivität der 6β-Verbindung ist plausibel, wenn berücksichtigt wird, dass β-Substituenten bedeutend stärker mit dem Enonchromophor in Wechselwirkung treten als α-Substituenten *). Die deutliche Beschleunigung der Photoumsetzung durch die Anwesenheit von 6-Acyloxy-Substituenten kann dahin gedeutet werden, dass eine rasche homolytische oder heterolytische Abspaltung der Acylogruppierung erfolgt. Eine Aussage darüber kann aber nur nach der Strukturaufklärung der gebildeten Photoprodukte erfolgen. Diese stellen komplizierte Gemische dar. Weder durch Variation der Lösungsmittel noch durch Verwendung verschiedener Sensibilisatoren lässt sich ein einheitlicher Reaktionsverlauf erzielen. Nach Bestrahlen einer 0,05-molaren Lösung von 6β-Acetoxycholestenon [16] in Isopropanol kann durch Chromatographie an Kieselgel eine kristalline Verbindung vom Schmelzpunkt 246°-247° in einer Ausbeute von 13 % isoliert werden.

Nach dem Massenspektrum liegt ein dimeres Steroid der Summenformel $(C_{27}H_{43}O)_2$ vor, was auf eine Dimerisierung nach Abspaltung der Acetoxygruppen hinweist. Im IR-Spektrum erscheint bei 1713 cm^{-1} die Bande einer gesättigten Carbonylgruppe, während sich weitere funktionelle Gruppen weder im IR- noch im NMR-Spektrum nachweisen lassen. Ueberraschenderweise tritt im Massenspektrum der Peak m/e 383 des vermuteten Monomeren kaum hervor, was darauf hinweist, dass die beiden Hälften durch mehr als eine Bindung verknüpft sind. Versuchsweise lässt sich aus diesen Angaben eine Struktur der Art [18] ableiten, in der die beiden Cholestanon-Teile durch drei Bindungen verknüpft sind.

---

*) Nach Cookson [82] zeigt die 6β-Acetoxyverbindung [16] eine Rotverschiebung der langwelligen $n\pi^*$-Bande von 8 nm gegenüber dem 6α-Isomeren [17].



18

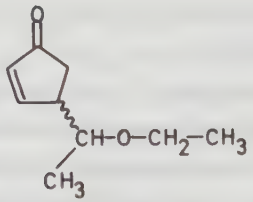
Mit dieser Struktur liesse sich auch die festgestellte Reaktionsträgheit der Carbonylgruppe erklären. So erfolgt mit $NaBH_4$ in Isopropanol keine Reduktion unter Bedingungen, unter denen Cholestanon vollständig reduziert wird. Im weiteren lässt sich unter Standardbedingungen weder ein Dinitrophenylhydrazon noch ein Oxim darstellen.

Ueber den Mechanismus einer Dimerisierung der vermuteten Art lassen sich nur spekulative Angaben machen. So ist es denkbar, dass photochemische Abspaltung der Acetoxygruppe zu einem mesomeren Radikal führt, das durch Kombination mit einem Radikal gleicher Art in ein Bis-Steroid mit zwei Doppelbindungen übergehen kann. Daran kann sich eine photochemische Cycloaddition der beiden Doppelbindungen anschliessen, womit das dimere Steroid über drei Bindungen verknüpft wäre, wie dies aus dem Massenspektrum und der Summenformel vermutet wird.

Sowohl die Auftrennung als auch die Versuche zur Strukturaufklärung der weiteren Photoprodukte, die alle in Ausbeuten von weniger als 5 % anfallen, haben sich als äusserst zeitraubend erwiesen. Die weiteren Untersuchungen zur Abklärung der photochemischen Reaktivität substituierter Enone sind daher am strukturell einfacheren System des Acetoxy-cyclopentenons fortgesetzt worden.

4. Bestrahlung von 4-Acetoxycyclopent-2-en-1-on [19]

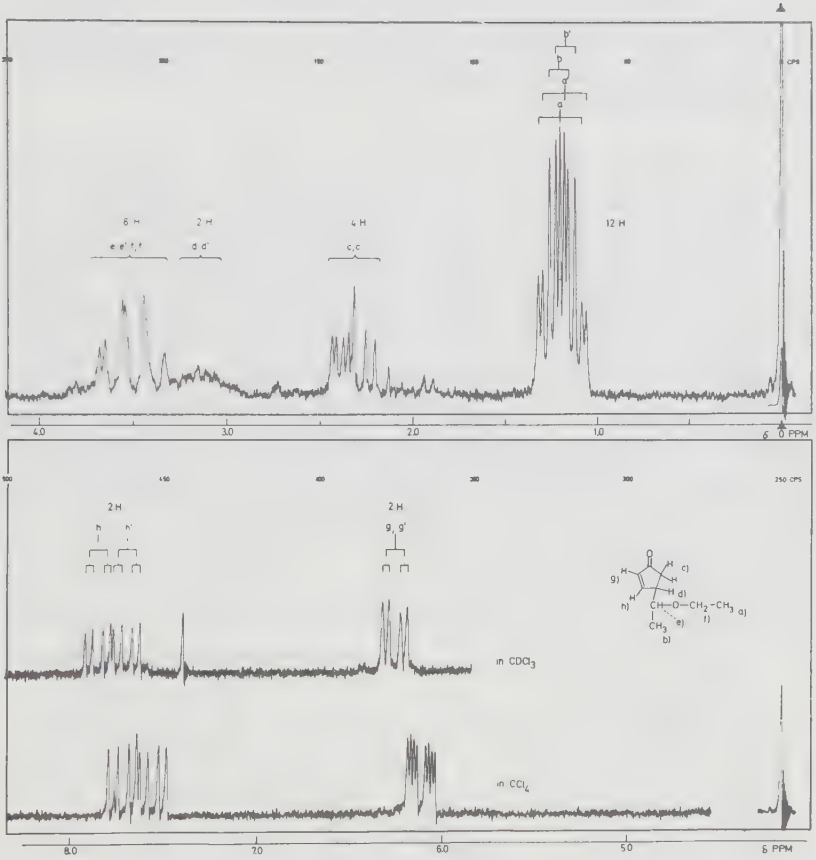
Bestrahlen einer 0,1-molaren Lösung von Acetoxycyclopentenon [19] [83] in absolutem Aether mit dem durch Pyrex filtrierten Licht eines Hg-Hochdruckbrenners führt innert 40 Minuten zu einer Abnahme der UV-Absorption bei 330 nm auf einen Drittel des Anfangswertes. Aus dem Reaktionsprodukt lassen sich nach gaschromatographischer Auftrennung neben 22 % unverändertem Edukt 17 % eines farblosen Oeles der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_2$ isolieren.



20/20'

Die UV-Absorption dieses Produktes bei 307 nm (40) und 215 nm (10400) zeigt, dass der Cyclopentenon-Chromophor erhalten geblieben ist. Dies wird bestätigt durch das Auftreten einer IR-Bande bei 1712 cm^{-1}. Eine weitere Bande bei 1100 cm^{-1} weist auf das Vorliegen einer Aethergruppierung hin. Auf Grund des NMR-Spektrums lässt sich das Oel als ein 1 : 1 Gemisch zweier isomerer Ketoäther der Struktur [20] resp. [20'] charakterisieren.

Figur 2

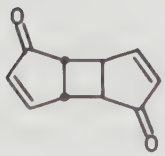


Verbindung [20] resp.[20'],NMR-Spektrum (60 MHz) in $CDCl_3$(CCl_4)

Die Zuordnung der Signale ist in der Kopie des NMR-Spektrums angegeben (Figur 2).

Das Entstehen der beiden Verbindungen [20] und [20'] ist wohl auf eine radikalische Abspaltung der Acetoxygruppe, gefolgt von einer Addition des Cyclopentenyl-Radikals an die Methylengruppe des Diäthyläthers, zurückzuführen. Mit einer heterolytischen Abspaltung der Acetoxygruppe lässt sich ihre Bildung jedoch kaum vereinbaren.

Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich neben Edukt und [20] keine weiteren Produkte rein isolieren. Im Gaschromatogramm erscheint jedoch ein Peak einer offenbar instabilen Verbindung, die nach ihrer Retentionszeit einem dimeren Produkt entsprechen könnte. Die Bildung eines Dimeren sollte bei Durchführung der Photolyse in konzentrierter Lösung die bevorzugte Reaktion darstellen. In der Tat lassen sich nach längerer Bestrahlung von reinem Acetoxycyclopentenon [19] mit Licht der Wellenlänge über 300 nm durch Chromatographie an Kieselgel die beiden dimeren Ketone [21] und [22] in Ausbeuten von 41 % und 38 % isolieren.



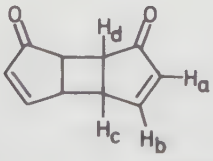
21

22

Die Strukturaufklärung der beiden Verbindungen erfolgt auf Grund der spektroskopischen Daten und wird durch Verknüpfung mit den bekannten Verbindungen [23] und [24] bestätigt, welche Eaton [84])

bei der photochemischen Dimerisierung von Cyclopentenon erhalten hat. Das eine der von uns gefundenen Ketone schmilzt bei 230°-231,5° und erweist sich in allen publizierten spektroskopischen Daten als identisch mit dem bereits von Eaton aus [23] dargestellten ungesättigten Keton der Struktur [21]. Durch katalytische Hydrierung über Palladium/Kohle wird es in ein gesättigtes Keton vom Schmelzpunkt 125,5°- 127° übergeführt. Eaton gibt für das Keton der Struktur [23] einen Schmelzpunkt von 125°-126,5° an.

Das zweite Keton, dem wir Struktur [22] zuordnen, schmilzt bei 190°- 192° unter Blasenbildung und weist im IR-Spektrum mit dem Keton [21] übereinstimmende Banden bei 1686 cm^{-1} und 1575 cm^{-1} auf. Eine zusätzliche schwächere Bande bei 1708 cm^{-1} ist wohl auf eine Aufspaltung, bedingt durch die Aufnahme des Spektrums in KBr, zurückzuführen. Das UV-Spektrum des Ketons [22] weist ein Absorptionsmaximum bei 213 nm (18000) mit einer schwachen Schulter bei 235 nm auf und weicht damit stark vom Spektrum des Ketons [21] ab, dessen Absorptionsmaximum bei 225 nm (15000) liegt. Die Absorption bei 213 nm entspricht dem für das System nach den Additionsregeln berechneten Wert, während die Rotverschiebung um 11 nm im Keton [21] wohl auf eine Wechselwirkung der beiden im Molekül enthaltenen Chromophore zurückzuführen ist.



22

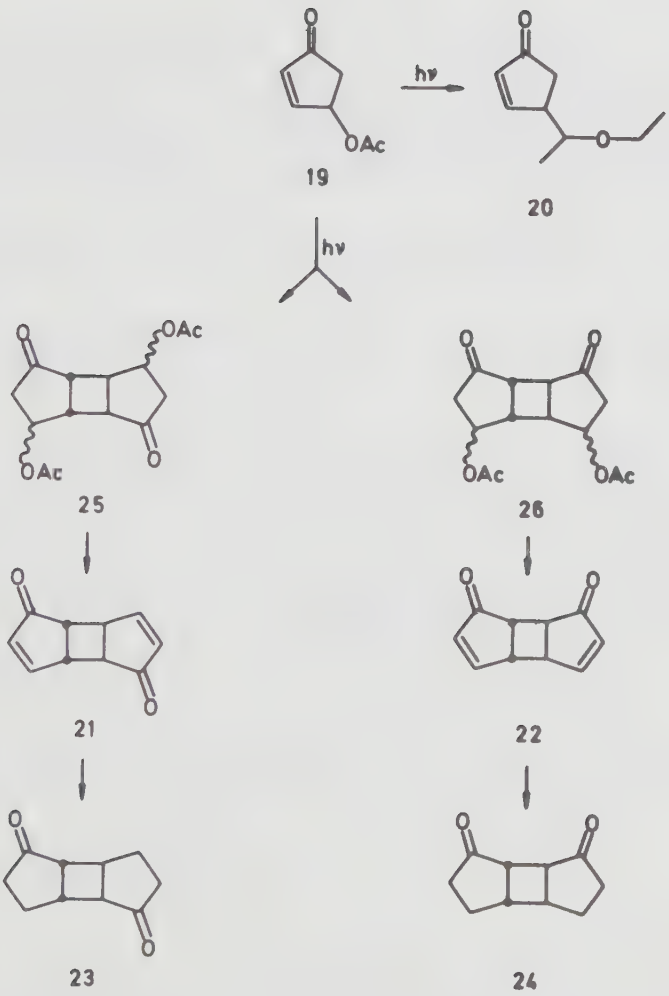
Das NMR-Spektrum des Ketons [22] zeigt ein Dublett bei δ 2,67 (J = 4,3 Hz), das den Protonen H_d zugeordnet wird, welche mit den benachbarten Protonen H_c koppeln. Diese erscheinen durch zusätzliche Aufspaltung mit den Protonen H_b und H_a als Multiplett zwischen δ 3,20 und δ 3,50. Bei δ 6,40 ist ein leicht verbreitertes Dublett erkennbar, das den Vinylprotonen H_a zugeordnet wird. Die Aufspaltung stammt von der Kopplung mit den Vinylprotonen H_b (J = 5,5 Hz) sowie von einer schwachen Kopplung ($J < 1$) mit den Protonen H_c her. Die Protonen H_b schliesslich erscheinen bei δ 7,85 als Quartett, aufgespalten durch die Protonen H_a (J = 5,5 Hz) sowie durch die Protonen H_c (J = 2,5 Hz).

Hydrierung des Ketons [22] über Palladium/Kohle liefert ein gesättigtes Keton, das in allen Daten mit dem von Eaton dargestellten Photodimeren [24] übereinstimmt.

Ein Hinweis dafür, dass die Abspaltung der Essigsäure erst anlässlich der chromatographischen Auftrennung an Kieselgel erfolgt ist, ergibt sich aus der schwachen UV-Absorption des Rohprodukts bei 325 nm, dem Absorptionsmaximum der dimeren Ketone [21] und [22]. Schliesslich ist es uns gelungen, aus dem rohen Bestrahlungsprodukt durch Kristallisation aus Aceton ein Gemisch der dimeren Acetoxycyclopentenone [25] und [26] vom Schmelzpunkt 150 °-205° zu erhalten.

Im UV-Spektrum dieses Kristallisates lässt sich nur die Absorption gesättigter Carbonylgruppen bei 294 nm (40) feststellen, und im NMR-Spektrum treten Signale zweier Acetoxygruppen bei δ 1,97 und δ 2,08 auf.

Das Kristallisat besteht hauptsächlich aus stereoisomeren Verbindungen der Struktur [25]. Dies ergibt sich aus der chromatographischen Auftrennung an Kieselgel, wobei 93 % des Dimeren [21] neben 3 % des Isomeren [22] isoliert werden.



Figur 3

Die beschriebene Reaktionssequenz von Acetoxycyclopentenon [19] wird in Figur 3 zusammengefasst.

Abschliessend lässt sich feststellen, dass Acetoxycyclopentenon [19] bei Bestrahlung eine homolytische Abspaltung der Acetoxygruppe erleidet. In konzentrierter Lösung wird diese Reaktion konkurrenziert durch eine nicht stereospezifische Dimerisierung unter Cycloaddition der Doppelbindungen.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Koflerblock bestimmt und sind korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden von Herrn E. Thommen im Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel durchgeführt.

Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgte auf einem Beckmann-DB-Spektrophotometer. Die angegebenen Wellenlängen bezeichnen Absorptionsmaxima und die betreffenden Extinktionskoeffizienten werden in Klammern angeführt. Die IR-Spektren wurden auf einem PE-125-Spektrophotometer und die NMR-Spektren bei 60 MHz auf einem Varian-A-60-Gerät im Spektrallabor des Instituts für Organische Chemie durch Frl. W. Knöll und Herrn K. Aegerter aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm (δ) gegenüber Tetramethylsilan als internem Standard. Die Aufspaltung der Signale wird mit den Buchstaben s, d, t ... m für Singlett, Dublett, Triplett ... Multiplett bezeichnet. NMR-Untersuchungen bei 100 MHz wurden durch die Firma I.R. Geigy AG, Basel, durchgeführt.

Analytische gaschromatographische Untersuchungen wurden mittels des Modells HiFy 600B der Firma Aerograph (5 % SE-30 auf Chromosorb W) sowie auf einem F + M Modell 700 (10 % SE-30 auf Chromosorb W oder Polyphenyläther-6-Ring auf Chromosorb WAW) durchgeführt. Auftrennungen im präparativen Masstab erfolgten

auf einem Aerograph Autoprep 700 (10 % Carbowax 20 M auf Chromosorb W).

Die photochemischen Untersuchungen erfolgten unter Verwendung der folgenden UV-Brenner:

Hg-Hochdruckbrenner TQ 81, Hg-Niederdruckbrenner TNK 6/20, beide von der Quarzlampengesellschaft m.B.H., Hanau.

Für die Photoreaktionen wurden Bestrahlungsgefässe mit Glasfritten zur Stickstoff-Spülung und mit seitlichen Ansätzen zur Probeentnahme verwendet. Die Brenner wurden in Quarz- oder Pyrex-Kühlfingern in die Reaktionslösung eingetaucht, die während der Bestrahlung mit Hilfe eines kräftigen, mit Lösungsmittel gesättigten Stickstoffstromes (Lampenstickstoff, 99,99 %) durchmischt wurde. Zur Durchführung der Photoreaktionen bei tiefen Temperaturen (-60° bis -70°) wurde das Reaktionsgefäss durch Eintauchen in ein Aceton/Trockeneis-Kältebad gekühlt.

T e i l 1

Die Arbeitsvorschriften für die Verbindungen 57, 58, 62 und 63 sind von Herrn Seeger ausgearbeitet worden und sind zum Teil bereits im Zwischenbericht Seeger enthalten.

Sec.-Butoxymethylen-cyclopentanon (57)

Unter Stickstoff werden in einem 2 l Sulfierkolben 60 g (0,11 Mol) Natriummethylat in 1,5 l absolutem Benzol suspendiert.

Unter Kühlen im Eisbad werden innert zwei Minuten gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern 74,2 g (1Mol) Ameisensäureäthylester und 84,2 g (1 Mol) Cyclopentanon zugegeben. Das Gemisch wird während acht Stunden bei 0° gerührt und bleibt dann weitere sechs Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das gallertartige gelbbraune Reaktionsgemisch wird mit 0,5 l Eiswasser versetzt und gut durchmischt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird die organische Schicht zweimal mit 200 ml 2-N Natronlauge extrahiert. Die vereinigten basischen Auszüge werden mit Schwefelsäure sauer gestellt und mit mehreren Portionen Aether extrahiert. Die Aetherextrakte werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.

Das rohe 2-Hydroxymethylencyclopentanon wird in 1 l Benzol aufgenommen und nach Zugabe von 200 ml sec. Butanol und 100 mg p-Toluolsulfonsäure in einem 2 l Kolben mit Wasserabscheider während 3 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei sich die theoretische Menge Wasser abscheidet. Das nun dunkelbraune Reaktionsgemisch wird mit 0,5 l Aether versetzt, mehrmals mit 2-N Natronlauge und gesättigter Kochsalzlösung extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der braune ölige Rückstand wird bei 0,8 Torr destilliert, wobei zwischen 74° und 78° 50,5 g 2-sec-Butoxymethylen-cyclopentanon (57) als farblose Flüssigkeit (n_D = 1,490) übergehen (30 % der Theorie).

2-(2-Phenyläthinyl-)cyclopenten-1-carbaldehyd (58)

In einem 200 ml Sulfierkolben werden unter Stickstoff 92 ml einer 0,54-M Lösung von Methyllithium in absolutem Aether vorgegeben. Unter Rühren und Kühlen auf 0° wird innerhalb von 15 Minuten eine Lösung von 5,1 g Phenylacetylen in 5o ml absolutem Aether zugetropft, wobei lebhafte Methanbildung einsetzt. Nach der Zugabe wird während 30 Minuten bei Zimmertem-

peratur weitergerührt. Nach Kühlen auf -60° wird innert 10 Minuten eine Lösung von 8,4 g sec-Butoxymethylen-cyclopentanon (57) in 30 ml absolutem Aether zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird in einem Eiswasserbad auf 0° aufgewärmt, wobei allmählich eine schwarzbraune Farbe auftritt. Nach 30 Minuten wird eine Mischung von 10 ml Eisessig in 200 ml Wasser zugegeben, die Aetherschicht abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Aether extrahiert. Die vereinigten Aetherlösungen werden mit Bicarbonat und Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das braunrote, zähe Rohprodukt wird in 150 ml Isopropanol gelöst, mit 30 ml 2-N Schwefelsäure versetzt und während einer Stunde auf 40° erwärmt. Darauf wird am Rotationsverdampfer eingeengt, der Rückstand in 150 ml Aether aufgenommen, mehrmals mit 2-N Natronlauge und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 6,6 g eines braunen Oeles, das an 120 g Kieselgel chromatographiert wird. Hierbei werden Fraktionen von 80 ml aufgefangen.

Aus den Fraktionen 4 bis 6 (Benzol/Petroläther 1 : 1) werden 272 mg (3 %) des Isopropyläthers (59) als gelbes Harz isoliert, das nach wiederholter Destillation im Kugelrohr bei 175°- 185°/ 0,02 Torr als blassgelbes Oel anfällt.

UV(EtOH): 300 nm (27000), 282 nm (37000), 250 nm (36000).

IR(Film): 2200 cm^{-1}(Acetylenbande), 1120 cm^{-1} und 1040 cm^{-1} (Aetherbanden).

NMR ($CDCl_3$): siehe theoret. Teil.

Bei weiterer Elution mit Benzol/Petroläther (1 : 1) werden in den Fraktionen 8 und 9 500 mg (6 %) des Isopropyläthers (60) erhalten, welcher nach Destillation im Kugelrohr bei 110°/0,01 Torr ein farbloses Oel darstellt.

UV (EtOH): 296 nm (19000), 279 nm (24000).

IR (Film): 2200 cm^{-1} (Acetylenbande), 1080 cm^{-1} (Aetherbande).

NMR (CCl_4): siehe theoret. Teil.

Weitere Elution mit demselben Lösungsmittelgemisch ergibt in den Fraktionen 10 bis 15 1,88 g des Aldehyds (58) als gelbes, zähes Oel, das beim Stehen kristallisiert (20 % der Theorie). Nach zweimaliger Umkristallisation aus Aether/Petroläther werden schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 50,5° - 51,5° erhalten.

UV (EtOH): 317 nm (18700), 237 nm (15900).

IR (KBr): 2200 cm^{-1} (Acetylenbande), 1665 cm^{-1} (konjugierte Carbonylgruppe).

NMR (CCl_4): δ = 1,85 - 2,25 m, 2 H (aliphatische H); 2,50 - 2,85 m, 4 H (Allyl-H); 7,20 - 7,60 m, 5 H (Aromat); 10,10 s 1 H (Aldehyd-H).

$C_{14}H_{12}O$: (196,25) ber. C 85,68 H 6,16
gef. C 85,45 H 6,11

Das wie üblich dargestellte Dinitrophenylhydrazon zeigt nach Umkristallisation aus Essigester/Alkohol einen Schmelzpunkt von 185° - 186°.

IR ($CHCl_3$): 2195 cm^{-1} (Acetylenbande)

$C_{20}H_{16}N_4O_4$: (376,38) ber. C 63,82 H 4,29 N 14,89
gef. C 63,56 H 4,32 N 14,78

Mit Benzol/Aether (20:1) werden in den Fraktionen 20 - 23 1,12 g (12 %) eines braunen Oeles eluiert. Zweimalige Kugelrohrdestillation bei 115° - 123°/0,02 Torr ergibt daraus den Alkohol (61) als schwach gelb gefärbtes, chromatographisch einheitliches Oel.

UV (EtOH): 299 nm (14000), 281 nm (17000).

IR (Film): 3370 cm^{-1} (Alkoholbande), 2200 cm^{-1} (Acetylenbande), 1070 cm^{-1} (Aetherbande).

NMR (CCl_4) siehe theoretischer Teil.

Cis-2-(2-Phenyläthenyl-)cyclopenten-1-carbaldehyd (62)

Eine Lösung von 1,37 g 2-(2-Phenyläthinyl)-cyclopenten-1-carbaldehyd (58) in 50 ml redestilliertem Essigester wird nach Zugabe von 1,8 g Palladium/Kohle bei Normaldruck hydriert. Nach der Aufnahme von einem Mol Wasserstoff wird die Hydrierung abgebrochen und die filtrierte Lösung bei 30° eingeengt. Das rohe Produkt wird an 50 g Kieselgel chromatographiert, wobei unter Lichtausschluss und bei Temperaturen unter 30° gearbeitet wird. Mit Benzol als Elutionsmittel werden 0,97 g eines blassgelben Oeles erhalten, das auf Grund der spektroskopischen Daten als reiner cis-Aldehyd (62) charakterisiert wird (Ausbeute 70 %).

UV (EtOH): 302 nm (11600), 244 nm (12500).

IR (Film): 1660 cm^{-1} (Carbonylbande), 1620 cm^{-1} (Doppelbindung), 715 cm^{-1} (cis-Doppelbindung, δ out of plane).

NMR (CCl_4): δ = 1,5 - 2,0 m, 2 H (aliphatische H); 2,25 - 2,6 m, 4 H (Allyl-H); 6,68 s, 2 H (Vinyl-H); 7,15 s, 5 H (Aromat); 9,9 s, 1 H (Aldehyd-H).

Das nach üblicher Methode bereitete Dinitrophenylhydrazon zeigt nach Umkristallisation aus Chloroform einen Schmelzpunkt von 160°- 163°. (Die Substanz ist thermisch labil, daher ist rasches Aufheizen erforderlich.)

Trans-2-(2-Phenyläthenyl-)cyclopenten-1-carbaldehyd (63)

Eine Lösung von 1,06 g des cis-Aldehyds (62) (rohes Hydrierungsprodukt) in 50 ml Isooctan wird unter Stickstoff während 100 Minuten am Rückfluss gekocht. Nach Einengen, Aufnehmen in Chloroform und Filtrieren durch Kieselgel werden durch Kristallisation aus Diisopropyläther 0,65 g blassgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 100°- 102° erhalten (60 % der Theorie). Nach wiederholter Umkristallisation aus demselben Lösungsmittel zeigt analysenreiner trans-Aldehyd (63) einen Schmelzpunkt von 102°- 102,5°.

UV (EtOH): 332 nm (31000), 245 nm (13500).

IR (KBr): 1660 cm^{-1} (Carbonylbande), 1620 cm^{-1} (Doppelbindung), 955 cm^{-1} (trans-Doppelbindung, δ out of plane).

NMR (CCl_4): δ = 1,7 - 2,2 m, 2 H (aliphatische H); 2,5 - 3,0 m, 4 H (Allyl-H); 6,8 d, 1 H und 7,6 d, 1 H (J = 16 Hz) (H der trans-Doppelbindung); 7,1 - 7,4 m, 5 H (Aromat); 10,20 s, 1 H (Aldehyd-H).

$C_{14}H_{14}O$: (198,27) ber. C 84,81 H 7,12
gef. C 84,71 H 7,14

2-(2-Phenyläthinyl-)cyclopenten-1-carbaldoxim (64)

Zu einer filtrierten Lösung von 2 g Hydroxylaminhydrochlorid und 2 g Na-Acetat in 15 ml Alkohol wird bei 50° eine Lösung von 2 g Aldehyd (58) gegeben. Nach Zugabe von Wasser bis zur beginnenden Trübung bleibt die Lösung bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich 1,75 g blassgelbe Kristalle des Oxims (64)

vom Smp. 103°- 105° abscheiden. Wiederholte Umkristallisation aus Aether/Petroläther ergibt blassgelbe Nadeln vom Smp. 105°- 105,5°.

UV (EtOH): 324 nm (22000), 305 nm (27500), 237 nm (16500).

IR (KBr): 3250 cm^{-1} (Hydroxylbande), 2200 cm^{-1}(Acetylenbande).

NMR ($CDCl_3$): (analog zu NMR von (58)); δ = 8,40 s, 1 H (-CH=N-); 9,00 breit, 1 H (Hydroxyl-H).

$C_{14}H_{13}NO$ (211,3)	ber.	C 79,59	H 6,20	N 6,63
	gef.	C 79,58	H 6,18	N 6,37

Cis-2-(2-Phenyläthenyl-)cyclopenten-1-carbaldoxim (65)

Eine Lösung von 1,35 g Oxim (64) in 30 ml Essigester wird unter Zugabe von 200 mg Palladium/Kohle bei Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme von einem Mol Wasserstoff wird die Reaktion unterbrochen, die Lösung durch Celit filtriert und das Lösungsmittel bei 30° am Vakuum entfernt. Das als farbloses Harz anfallende rohe cis-Oxim (65) zeigt die folgenden spektroskopischen Eigenschaften:

IR (Film): 3280 cm^{-1} (Hydroxylbande), 1000 cm^{-1}, 945 cm^{-1}.

NMR (CCl_4): δ = 6,45 d, 1 H und 6,65 d, 1 H (J = 12 Hz) (H der cis-Doppelbindung).

Nach längerem Stehen einer Lösung von rohem Hydrierungsprodukt lassen sich wenig farblose Kristalle isolieren. Nach Umkristallisation aus Aether/Petroläther schmelzen diese bei 89° - 89,5°. Sie stellen ein 1 : 1 - Gemisch des cis-Oxims (65) mit dem Acetylenoxim (64) dar.

C,H-Analyse: gef. C 79,20 H 6,76
$C_{14}H_{13}NO$: ber. C 79,59 H 6,20
$C_{14}H_{15}NO$: ber. C 78,84 H 7,09

Trans-2-(2-Phenyläthenyl-)cyclopenten-1-carbaldoxim (66)

Unter leichtem Erwärmen werden 152 mg des rohen cis-Oxims (65) in 5 ml Di-n-butyläther gelöst. Nach Spülen mit Stickstoff wird die Lösung während 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, wobei sogleich Kristallisation eintritt. Das rohe Produkt wird in Aether gelöst und durch 5 g Kieselgel filtriert. Kristallisation aus Chloroform/Petroläther 4 : 1 ergibt 66 mg blassgelbe Nadeln vom Smp. 157°- 159°. Nach wiederholter Umkristallisation schmelzen die erhaltenen farblosen Nadeln bei 162° - 163°, wobei sie ab 123° milchig trübe werden. Aus der Mutterlauge werden weitere 24 mg vom Smp. 157°- 159° erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf Acetylenoxim (64), beträgt 60 %.

UV (EtOH): 321 nm (41700), 242 nm (15500).

IR (KBr): 3240 cm^{-1} (Hydroxylbande), 1008 cm^{-1}, 940 cm^{-1}.

NMR ($CDCl_3$): δ = 1,70 - 2,25 m, 2 H (aliphatische H); 2,55 - 3,00 m, 4 H (Allyl-H); 6,72 d, 1 H und 7,3 d, 1 H (J = 16 Hz) (trans-Doppelbindung); 7,20 - 7,65 m, 5 H (Aromat); 8,50 s, 1 H (-CH=N-); 9,05 breit, 1 H (Hydroxyl-H).

$C_{14}H_{15}NO$: (213,3) ber. C 78,84 H 7,09 N 6,57
gef. C 78,78 H 7,29 N 6,41

Tetracyanoäthylenaddukt (69) von trans-2-(2-Phenyläthenyl-) cyclohexen-1-carbaldehyd (55)

Zu 318 mg des Aldehyds (55) in 7,5 ml Acetonitril werden 192 mg Tetracyanoäthylen in 7,5 ml Acetonitril gegeben, wobei sich die Lösung braunrot verfärbt. Nach Spülen mit Stickstoff wird das Reaktionsgemisch unter Stickstoffatmosphäre am Rückfluss erhitzt. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel entfernt und das verbleibende tiefbraune Harz mit Aether angerieben, wobei sofort Kristallisation eintritt. Das rohe Kristallisat wird in Chloroform gelöst, durch Kieselgel filtriert und aus Chloroform/Aether kristallisiert, wobei 364 mg Addukt (69) als farblose Plättchen vom Schmelzpunkt 167°- 168° erhalten werden (72 % der Theorie). Die Mutterlauge wird an 8 g Kieselgel chromatographiert, wobei sich durch Elution mit Benzol/Petroläther (3 : 1) und Kristallisation aus Chloroform/Aether weitere 67 mg (13 %) des Tetracyanoäthylen-Adduktes vom Schmelzpunkt 166°- 167° gewinnen lassen. Nach wiederholter Umkristallisation zeigt analysenreines Addukt (69) einen Schmelzpunkt von 167,5°- 168°.

UV (EtOH): 257 nm (320), 210 nm (13800) (Endabsorption).

IR (KBr): 2250 cm^{-1} (Nitrilbande), 1040 cm^{-1} und 1017 cm^{-1} (Aetherbanden).

NMR ($CDCl_3$): δ = 1,00 - 2,65 m, 8 H (aliphatische H und Allyl-H); 3,45 d, 1 H (J = 2 Hz)(Brückenkopf-H); 5,00 s, 1 H (-CH-O-); 5,45 d, 1 H (J = 2 Hz) (-O-CH-Phenyl); 6,95 - 7,50 m, 5 H (Aromat).

$C_{21}H_{16}N_4O$: (340,35)	ber.	C 74,10	H 4,74	N 16,46
	gef.	C 74,14	H 4,75	N 16,72

Photolyse von trans-2-(2-Phenyläthenyl-)cyclohexen-1-carbaldehyd (55) in Aethanol

Im Bestrahlungsgefäss mit Pyrexeinsatz werden 318 mg Aldehyd (55) in 140 ml absolutem Aethanol gelöst. Unter Stickstoffspülung wird bei -60° mit einem Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. Die Reaktion wird anhand der UV-Absorption verfolgt und nach einem Umsatz von 90 % beendet. Eindampfen des farblosen Reaktionsgemisches am Rotationsverdampfer ergibt 392 mg eines blassgelben Oeles, das an 35 g Kieselgel chromatographiert wird. Dabei werden mit Benzol als Elutionsmittel 279 mg einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die ein Gemisch der beiden Ester (70) und (71) im Verhältnis 3 : 2 darstellt (Ausbeute 80 %). Auftrennung von 226 mg des Estergemisches durch präparative Gaschromatographie (SE-30-Säule) ergibt 38 mg der Komponente mit kleinerer Retentionszeit, die den β,γ-ungesättigten Ester (71) darstellt. Dieser wird nach Destillation im Kugelrohr bei 95°- 107°/0,03 Torr als farblose Flüssigkeit von süsslichem Geruch erhalten.

IR (Film): 1735 cm^{-1} (Carbonylbande des gesättigten Esters), 1180 cm^{-1} (C-O-Streckschwingung).

NMR (CCl_4): δ 1,22 t, 3 H (J = 7,0 Hz) (Aethoxy-Gruppe); 1,30 - 2,40 m, 8 H (aliphatische H und Allyl-H); 3,35 d, 2 H (J = 7,5 Hz) (Benzyl-H); 3,60 m, 1 H (-CH-C=O); 4,10 q, 2 H (J = 7,0 Hz) (Aethoxy-Gruppe); 5,40 t, 1 H (J = 7,5 Hz) (=CH-C-); 7,13 s, 5 H (Aromat).

$C_{17}H_{22}O_2$: (258,35) ber. C 79,03 H 8,58
gef. C 78,94 H 8,57

Daneben werden 52 mg der Komponente mit grösserer Retentionszeit aufgefangen. Destillation im Kugelrohr bei 105°- 115°/0,05

Torr liefert α,β-ungesättigten Ester (70) als farbloses Oel.

UV (EtOH): 218 - 225 nm (7500).

IR (Film): 1710 cm^{-1}, 1630 cm^{-1} und 1230 cm^{-1} (Banden des α,β-ungesättigten Esters).

NMR (CCl_4): Aethoxy- und Phenylrest wie (71), im weiteren bei δ 1,35 - 1,75 m, 4 H (aliphatische H); 1,85 - 2,45 m, 4 H (Allyl-H); 2,66 s, 4 H (=C-CH_2-CH_2-Phenyl).

$C_{17}H_{22}O_2$: (258,35) ber. C 79,03 H 8,58
gef. C 79,01 H 8,64

Photolyse von trans-2-(2-Phenyläthenyl-)cyclohexen-1-carbaldehyd (55) in absolutem Methanol

Im Bestrahlungsgefäss mit Quarzeinsatz werden 100,7 mg trans-Aldehyd (55) in 140 ml absolutem Methanol gelöst. Nach Spülen mit Stickstoff wird die Lösung bei 30° mit dem Lichte einer Hg-Niederdrucklampe bestrahlt, bis die UV-Absorption des trans-Aldehyds auf 7 % des Anfangwertes abgesunken ist. Die Bestrahlung wird abgebrochen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, wobei ein gelbes Oel zurückbleibt. Das rohe Produkt wird an 15 g Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol/Petroläther (1 : 1) werden 79 mg Gemisch der Ester (73) und (74) im Verhältnis 1 : 7 eluiert (70 % der Theorie). Das Gemisch erscheint auf dem Dünnschichtchromatogramm als einheitlicher Fleck und wird nach Destillation im Kugelrohr bei 90°- 100°/0,01 Torr als farbloses Oel von angenehm süssem Geruch erhalten.

UV (EtOH): 210 nm (10000)(Endabsorption)

IR (Film): 1735 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} (gesättigter Ester).

NMR (CCl_4): Ausser den Signalen für Phenyl- und Cyclohexyl-Protonen lassen sich die folgenden Signale erkennen und zuordnen:

Ester (73): δ = 2,65 s, ($-CH_2-CH_2$-Phenyl); 3,65 s, (Methoxy-H).

Ester (74): δ = 3,35 d, (J = 7,5 Hz) (Benzyl-H); 3,50 - 3,70 m, (-CH-C=O); 5,38 t, (J = 7,5 Hz) (=CH-).

$C_{16}H_{20}O_2$: (244,32) ber. C 78,65 H 8,25
gef. C 78,47 H 8,28

Bestrahlung von trans-2-(2-Phenyläthenyl-)cyclohexen-1-carbaldehyd (55) in absolutem Aether/Anilin

Im Bestrahlungsgefäss mit Pyrexeinsatz werden 396 mg Aldehyd (55) in 130 ml absolutem Aether gelöst und mit Stickstoff gespült. Nach Zugabe von 10 ml redestilliertem Anilin wird im Aceton/Trockeneis-Bad auf -60° gekühlt und unter fortgesetzter Stickstoff-Spülung mit einem Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. Nach 1 1/2 Stunden zeigt das UV-Spektrum einer Probe nur noch Spuren von Edukt. Die Bestrahlung wird abgebrochen und die Reaktionslösung nach Zugabe von 150 ml Aether mehrmals mit Salzsäure, Bicarbonat und Wasser extrahiert. Die Aetherphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das rohe Produkt (490 mg) wird an 30 g Kieselgel chromatographiert. Aus den mit Benzol eluierten Fraktionen werden durch Kristallisation aus Diisopropyläther 202 mg des Anilids (76) vom Schmelzpunkt 72°- 74° erhalten (siehe unten). Die übrigen Fraktionen werden vereinigt (241 mg) und an 50 g Kieselgel erneut chromatographiert, wobei Fraktionen à 50 ml aufgefangen werden.

Aus den Fraktionen 13 - 19 (137 mg), eluiert mit Benzol/Petroläther (3 : 1), werden durch Kristallisation aus Diisopropyläther 98 mg farblose Nadeln des Anilids (76) vom Schmelzpunkt 73°- 74° erhalten. Die gesamte Ausbeute an (76) beträgt demnach 300 mg (53 %). Wiederholte Umkristallisation aus Diisopropyläther ergibt farblose Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 74,5°- 75°.

UV (EtOH): 242 nm (15200).

IR (KBr): 3290 cm^{-1} (-N-H), 1650 cm^{-1} (Amid I), 1535 cm^{-1} (Amid II).

NMR ($CDCl_3$): δ = 1,10 - 1,90 m, 6 H (aliphatische H); 2,00 - 2,35 m, 2 H (Allyl-H); 2,40 - 2,75 m, 1 H (-N-H); 3,45 d, 2 H (J = 7,5 Hz) (Benzyl-H); 3,60 - 3,80 m, 1 H (-CH-C=O); 5,78 t, 1 H (J = 7,5 Hz) (=CH-); 7,00 - 7,50 m, 10 H (Aromaten).

$C_{21}H_{23}NO$: (305,4)	ber.	C 82,58	H 7,59	N 4,59
	gef.	C 82,39	H 7,62	N 4,78

Weitere Elution mit Benzol/Petroläther 3 : 1 ergibt in den Fraktionen 21 - 30 16,5 mg eines Gemisches der Anilide (76) und (76a), aus dem durch Kristallisation aus Aether/Petroläther wenige mg des Anilids (76a) in Form von feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 99°- 100,5° erhalten werden.

UV (EtOH): 243 nm (14200).

IR (KBr): 3290/3260 cm^{-1} (-N-H), 1665 cm^{-1} (Amid I), 1545 cm^{-1} (Amid II).

Durch Elution mit Benzol/Aether 10 : 1 werden 47 mg des Anilids (75) als gelbes Harz erhalten (8 %). Wiederholte Kristallisation aus Aether ergibt 13 mg blassgelbe Würfel vom Schmelz-

punkt 133°- 136°. Aus den Mutterlaugen werden weitere 18 mg Produkt vom Schmelzpunkt 130°- 134° erhalten.

UV (EtOH): 315 nm (280) Schulter, 247 nm (14500).

IR (KBr): 3285 cm^{-1} (-N-H), 1655/1635 cm^{-1} (Amid I), 1535 cm^{-1} (Amid II).

NMR ($CDCl_3$): δ = 1,45 - 1,85 m, 4 H (aliphatische H); 2,00 - 2,45 m, 4 H (Allyl-H); 2,55 d, 2 H und 2,75 d, 2 H (J = 6,0 Hz) A_2B_2-Spektrum, $-CH_2-CH_2$-Phenyl); 6,35 - 6,65 m, 1 H (-N-H); 7,00 - 7,45 m, 10 H (Aromaten).

Photolyse von cis-2-(2-Phenyläthenyl-)cyclohexen-1-carbaldehyd (53) in absolutem Alkohol/Ammoniak

Im Bestrahlungsgefäss mit Quarzeinsatz werden 250 mg Aldehyd (53) gelöst in 140 ml absolutem Alkohol, der Spuren von Ammoniak enthält. Unter Spülen mit Stickstoff wird bei 30° mit einer Hg-Niederdrucklampe bestrahlt, bis nach 6 Stunden die Absorptionsbande des intermediär gebildeten trans-Aldehyds (55) vollständig verschwunden ist. Die Bestrahlung wird abgebrochen, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand, ein gelbes Harz, an 50 g Kieselgel chromatographiert. Mit Chloroform als Elutionsmittel werden 25 mg trans-Aldehyd (55) eluiert und durch Mischschmelzpunkt identifiziert. Weitere Elution mit Chloroform ergibt 110mg des Amids (78) (41 %) als blassgelbes, im Dünnschichtchromatogramm einheitliches Oel, welches im Kugelrohr bei 145°- 155°/0,01 Torr destilliert.

IR (Film): 3470/3340 cm^{-1} ($-NH_2$), 1680 cm^{-1} bis 1650 cm^{-1} breit (Amid I und Amid II).

NMR ($CDCl_3$): δ = 1,10 - 2,65 m, 8 H (aliphatische H und Allyl-H); 3,42 d, 2 H (J = 7,5 Hz) (Benzyl-H); 3,50 - 3,70 m, 1 H (-CH-C=O); 5,62 t, 1 H (J = 7,5 Hz) (=CH-); 5,60 - 6,15 m, 2 H ($-NH_2$); 7,20 s, 5 H (Aromat).

Durch weitere Elution mit Chloroform werden 77 mg (30 %) kristallines Amid (77) erhalten, das nach Umkristallisation aus Diisopropyläther und aus Chloroform/Petroläther in Form feiner Prismen vom Schmelzpunkt 114,5°- 115,5° anfällt.

IR (KBr): 3385/3180 cm^{-1} ($-NH_2$), 1665 cm^{-1} (Amid I), 1615 cm^{-1} (Amid II).

NMR, 100 Mc ($CDCl_3$): δ = 1,45 - 1,75 m, 4 H (aliphatische H); 1,95 - 2,25 m, 4 H (Allyl-H); 2,45 m, 2 H und 2,60 m, 2 H als A_2B_2-Signal ($-CH_2-CH_2$-Phenyl); 4,75 m, 1 H und 5,70 m, 1H ($-NH_2$); 7,00 - 7,30 m, 5 H (Aromat).

$C_{15}H_{19}NO$: (229,32)	ber.	C 78,56	H 8,35	N 6,11
	gef.	C 78,48	H 8,07	N 6,60

Darstellung einer konzentrierten Lösung des Ketens (72) in absolutem Tetrachlorkohlenstoff

Im Bestrahlungsgefäss mit Pyrexeinsatz werden 180 mg trans-Aldehyd (55) in 140 ml über P_2O_5 destilliertem CCl_4 gelöst. Nach längerem Spülen mit Stickstoff, der mit CCl_4 gesättigt ist, erfolgt Bestrahlung mit einem Hg-Hochdruckbrenner. Dabei wird die Temperatur der Reaktionslösung durch externe Kühlung bei -15° bis -20° gehalten. Nach 40 Minuten wird die Bestrahlung abgebrochen und die Reaktionslösung in einen vorge-

kühlten 500 ml Schliffkolben übergeführt. Am Hochvakuum wird das Lösungsmittel entfernt, wobei der Kolben in einem Eiswasser-Bad geschüttelt wird. Der Rückstand, ein gelbes Oel, wird unter Stickstoff-Atmosphäre mit wenig CCl_4 in ein NMR-Probenröhrchen übergeführt und sogleich auf -78° gekühlt. Das NMR-Spektrum der Lösung wird bei -15°, $+15^{\circ}$ und $+37^{\circ}$ aufgenommen. Die Aufnahme des IR-Spektrums erfolgt in einer auf 0° vorgekühlten IR-Zelle. Spektroskopische Daten des Ketens (72):

UV (Aether): Endabsorption ab 220 nm (10000).

IR (CCl_4): 2110 cm^{-1} (Ketenbande).

NMR (CCl_4): δ = 1,40 - 1,95 m, 4 H (aliphatische H); 2,00 - 2,65 m, 4 H (Allyl-H); 3,30 d, 2 H und 5,38 t, 1 H (J = 7,0 Hz) (=CH-CH_2-Phenyl); 7,00 - 7,40 m, 5 H (Aromat).

Darstellung einer verdünnten Lösung des Ketens (72) in absolutem Aether und thermische Rückisomerisierung

Im Bestrahlungsgefäss mit Pyrexeinsatz werden 160 mg des cis-Aldehyds (53) oder des trans-Aldehyds (55) in 140 ml absolutem Aether gelöst. Die Lösung wird während 20 Minuten mit Stickstoff, der mit Aether gesättigt ist, vorgespült. Darauf wird das Bestrahlungsgefäss durch Eintauchen in ein Aceton/Trockeneis-Bad gekühlt und unter ständiger Stickstoff-Spülung mit einem Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt, wobei die Temperatur der Lösung zwischen -58° und -63° schwankt. Nach 70 Minuten ist die Absorption des trans-Aldehyds auf weniger als 5 % des Anfangswertes abgesunken. Die erhaltene, ca. $5 \cdot 10^{-3}$M Lösung des Ketens (72) ist schwach gelbgrün gefärbt und bei -78° im Dunkeln während mehrerer Tage stabil.

Bleibt die ätherische Lösung des Ketens (72) während 18 Stunden unter Stickstoff bei Zimmertemperatur stehen, so wird nach UV-Messung zu 93 % der trans-Aldehyd (55) zurückgebildet. Aufarbeiten des Reaktionsgemisches und Chromatographie an 10 g Kieselgel ergibt 124 mg eines gelben Oeles, das nach NMR-Integration zu 97 % aus trans-Aldehyd (55) und zu 3% aus cis-Aldehyd (53) besteht.

Kinetik der thermischen Rückisomerisierung des Ketens (72)

Die Rückisomerisierung des Ketens (72) zu trans-Aldehyd (55) wird anhand der UV-Absorption von Probelösungen bei 324 nm verfolgt. Als Messgerät wird ein Beckmann DB Spektrophotometer mit einem Schreiber der Firma Walz und Walz, Basel, verwendet. Zur Thermostatisierung wird das Zellen-Abteil des Photometers an einen Ultra-Thermostaten angeschlossen und mit einer Schaumgummi-Isolation versehen. Die Temperatur des Zellenabteils wird durch geeichte Präzisionsthermometer bestimmt. Es werden Messungen in Aether (3,2°, 16,5° und 30,2°), in Acetonitril (16,5°) und in Cyclohexan (16,5°) durchgeführt, wobei die Extinktion der Proben über mindestens drei Halbwertszeiten verfolgt wird. Bei jeder Temperatur werden drei unabhängige Messungen durchgeführt.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Kurven erfolgt nach der Methode von Roseveare [85) 86)]. Für jede Messkurve werden die Werte für k aus acht verschiedenen Punkte-Serien bestimmt und gemittelt. Die Bestimmung der Aktivierungsparameter erfolgt aus der Arrhenius-Gleichung [86)].

Photolyse von trans-2-(2-Phenyläthenyl-)cyclopenten-1-carbaldehyd (63) in absolutem Aether und Abfangen des Ketens mit Ammoniak.

Im Bestrahlungsgefäss mit Pyrexeinsatz werden 300 mg des Aldehyds (63) in 140 ml absolutem Aether gelöst. Nach Spülen mit Stickstoff wird bei -60° mit einem Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt, wobei die Lösung eine gelbgrüne Farbe annimmt. Nach 3 Stunden wird die Bestrahlung abgebrochen und während 15 Minuten Ammoniak durch die Lösung geleitet, wobei die gelbgrüne Färbung verschwindet. Nach Stehen bei Zimmertemperatur während zwei Stunden wird die Lösung eingeengt und das rohe Produkt an 80 g Kieselgel chromatographiert. Elution mit Benzol/Chloroform (1 : 1) liefert 39 mg Edukt (63). Weitere Elution mit Benzol/Chloroform (1 : 4) ergibt 259 mg eines gelben Oeles, aus dem durch Kristallisation aus Chloroform/Aether 46 mg farblose Kristalle des Amids (80) vom Schmelzpunkt 111°- 113° erhalten werden. Umkristallisation aus Chloroform/Aether/Petroläther ergibt 31 mg farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 112°-114°.

UV (EtOH): 261 nm (400), 206 nm (18500) Schulter.

IR (KBr): 3350/3180 cm^{-1} ($-NH_2$), 1655 cm^{-1} (Amid I), 1625 cm^{-1} (Amid II).

NMR ($CDCl_3$): δ 1,50 - 2,65 m, 6 H (aliphatische H und Allyl-H); 3,35 d, 2 H (J = 7,0 Hz) (Benzyl-H); 3,30 - 3,60 m, 1 H (-CH-C=O); 5,70 t, 1 H (J = 7,0 Hz) (=CH-); 5,45 - 6,00 m, 2 H ($-NH_2$, tauschen mit D_2O langsam aus); 7,15 s, 5 H (Aromat).

$C_{14}H_{17}NO$: (215,30) ber. C 78,10 H 7,96 N 6,51
gef. C 77,16 H 7,79 N 6,35

Aus den Mutterlaugen lassen sich durch erneute Chromatographie

an Kieselgel und durch Kristallisation weitere 32 mg Amid (80) in Form farbloser Nadeln vom Smp. 109°- 110° gewinnen (Ausbeute total 22 % der Theorie).

Photolyse von trans-2-(2-Phenyläthenyl-)cyclopenten-1-carbaldehyd (63) in absolutem Methanol

Im Bestrahlungsgefäss mit Quarz-Einsatz werden 93,5 mg Aldehyd (63) in 140 ml absolutem Methanol gelöst. Nach Spülen mit Stickstoff während 20 Minuten wird mit einem Hg-Niederdruckbrenner bestrahlt. Nach 60 Minuten beträgt der anhand der UV-Absorption bestimmte Umsatz 90 %. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeengt und das zurückbleibende Oel an 15 g Kieselgel chromatographiert. Durch Elution mit Benzol/Petroläther (1 : 1) werden 65 mg eines blassgelben Oeles erhalten. Destillation im Kugelrohr bei 80°- 90°/0,01 Torr liefert 63 mg eines Gemisches der beiden Ester (81) und (82) im Verhältnis 1 : 2 als farblose Füssigkeit (Ausbeute 70 %, bezogen auf umgesetzten Aldehyd).

UV (EtOH): Schulter bei 235 nm (4500).

IR (Film): 1735 cm^{-1}/1710 cm^{-1} (gesättigter und α,β-ungesättigter Ester).

NMR (CCl_4): Ausser den Signalen von fünf Phenyl- und sechs Cyclopentan-Protonen treten die folgenden Signale in den erwarteten Intensitätsverhältnissen auf:

Ester (81): δ = 2,75 s, ($-CH_2-CH_2$-Phenyl); 3,63 s, (Methoxygruppe).
Ester (82): δ = 3,34 d, (J = 7,5 Hz) (Benzyl-H); 3,52 s,

(Methoxygruppe); 5,52 t, (J = 7,5 Hz) (=CH-).

$C_{15}H_{18}O_2$: (230,31) ber. C 78,23 H 7,88
gef. C 77,98 H 7,81

1-(2-Phenyläthyliden-)cyclohexen-2 (83)

Im Bestrahlungsgefäss mit Quarzeinsatz werden 250 mg cis-Aldehyd (53) in 140 ml absolutem Aether gelöst und während 20 Minuten mit Stickstoff vorgespült. Darauf wird die Lösung unter Kühlung in Aceton/Trockeneis mit einem Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. Nach 100 Minuten zeigt eine Probe bei Erwärmen auf 30° keine Zunahme der UV-Absorption bei 320 nm mehr. Die Lösung wird bei 30° am Rotationsverdampfer eingeengt und der braune Rückstand sofort an 30 g Kieselgel chromatographiert. Elution mit Petroläther/Benzol (9 : 1) liefert111 mg (42 %) einer nach Dünnschichtchromatogramm nicht ganz einheitlichen Flüssigkeit. Erneute chromatographische Auftrennung an 20 g Kieselgel mit reinem Petroläther als Elutionsmittel ergibt 62,5 mg (25 %) des Diens (83) als klare, im Dünnschichtchromatogramm einheitliche Flüssigkeit, die im Kugelrohr bei 90°-100°/1,2 Torr destilliert.

UV (EtOH): 238 nm (23000).

NMR (CCl_4): δ 1,50 - 2,00 m, 2 H (aliphatische H); 2,00 - 2,50 m, 4 H (Allyl-H); 3,40 d, 2 H und 5,25 t, 1 H (J = 7,5 Hz) (=CH-CH_2-Phenyl); 5,50 - 6,65 m, 2 H (-CH=CH-); 7,15 s, 5 H (Aromat).

$C_{14}H_{16}$: (184,3) ber. C 91,25 H 8,75
gef. C 91,49 H 8,92

1-Phenyl-2-cyclohexyl-äthan (84)

Eine Lösung von 38 mg Dien (83) in 15 ml Essigester wird über 100 mg Palladium/Kohle hydriert, wobei die theoretisch benötigte Menge Wasserstoff innerhalb einer Stunde aufgenommen wird. Vom Katalysator wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Kugelrohr bei 90°- 100°/1 Torr destilliert, wobei 25 mg des Kohlenwasserstoffs (84) als farblose Flüssigkeit erhalten werden (64 % der Theorie).

$C_{14}H_{20}$: (188,3) ber. C 89,29 H 10,70
gef. C 89,14 H 10,75

Eine Vergleichsprobe, die durch Grignard-Addition von Phenäthylbromid an Cyclohexanon, Wasserabspaltung und Hydrierung des gebildeten Olefins dargestellt wird, zeigt ein identisches IR-Spektrum.

1-(2-Phenyläthyliden-)cyclopenten-2 (85)

Im Bestrahlungsgefäss mit Quarzeinsatz werden 300 mg trans-Aldehyd (63) in 140 ml absolutem Aether gelöst und während 20 Minuten mit Stickstoff vorgespült. Die Lösung wird auf -70° gekühlt und mit einem Hg-Hochdruckbrenner während drei Stunden bestrahlt (Umsatz 80 %). Nach Einengen am Rotationsverdampfer wird das rohe Produkt an 80 g Kieselgel chromatographiert. Durch Elution mit Petroläther/Benzol (10 : 1) werden 61 mg blassgelbes Oel erhalten. Kugelrohrdestillation bei 90° - 95°/2 Torr ergibt 56 mg Dien (85) als farbloses Oel (Ausbeute 22 % der Theorie bezogen auf umgesetzten Aldehyd).

UV (EtOH): 242 nm (18000).

NMR (CCl_4): δ = 2,50 s (breit), 4 H (Allyl-H); 3,20 - 3,50 m, 2 H (=C-CH_2-Aryl); 5,20 - 6,50 m, 3 H (Vinyl-H); 7,05 s, 5 H (Aromat).

1-Phenyl-2-cyclopentyl-äthan (86)

Eine Lösung von 45 mg Dien (85) in 20 ml Essigester wird nach Zugabe von 50 mg Palladium/Kohle bei Normaldruck hydriert. Nach zwei Stunden ist die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Vom Katalysator wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 80°/1 Torr gehen 27,5 mg des Kohlenwasserstoffs (86) als farbloses Oel über (62 % der Theorie). Dieses zeigt gleiche IR- und NMR-Spektren wie eine Vergleichsprobe, die durch Grignard-Addition von Phenäthylbromid an Cyclopentanon, gefolgt von Wasserabspaltung und Hydrierung des gebildeten Olefins, dargestellt wird.

Lösch-Versuche

Lösungen von je 80 mg trans- oder cis-Aldehyd (55) resp. (53) in 140 ml absolutem Aether werden mit oder ohne Zusatz von 1,4 g Naphtalin auf -60° gekühlt und unter Stickstoff-Spülung bestrahlt. Das Licht der verwendeten Hg-Hochdrucklampe wird dabei durch eine Filterlösung von 2 % Naphtalin in Aceton, die sich im Kühlfinger befindet, filtriert. Die Reaktion wird anhand der bei 0° gemessenen UV-Absorption bei 330 nm verfolgt. Zur Bestimmung der Ketenkonzentration werden die Proben anschliessend

während zwei Stunden auf 30° erwärmt und die Konzentration des zurückgebildeten trans-Aldehyds (55) durch erneute Messung der UV-Absorption festgestellt.

Sensibilisierungsversuche

Als Lichtquelle für die Sensibilisierungsversuche dient ein Hg-Niederdruckbrenner (254 nm), der bei 30° thermostatisiert wird. Für die einzelnen Ansätze werden je 80 mg trans- oder cis-Aldehyd (55) und (53) in 140 ml des betreffenden Sensibilisator/Methanol-Gemisches gelöst und nach Spülen mit Stickstoff bestrahlt. Die Konzentration des trans-Aldehyds (55) wird anhand der UV-Absorption von Probelösungen verfolgt. Bei einem Umsatz von 95 % wird die Bestrahlung abgebrochen und die Lösung eingeengt. Der Anteil der gebildeten Methylester (73) und (74) wird entweder durch Isolierung derselben mittels Säulenchromatographie und Kugelrohrdestillation oder gaschromatographisch bestimmt. Die gaschromatographische Bestimmung erfolgt unter Zugabe einer bekannten Menge Benzoesäureisoamylester als Bezugssubstanz auf einer Polyphenyläther-Kolonne, wobei die Mengenverhältnisse als den Peakflächen proportional angenommen werden. Die im theoretischen Teil angeführten Resultate stellen Mittelwerte aus drei bis vier Einzelbestimmungen dar.

Trans-trans-1,4-Diacetoxy-1,4-diphenylbutadien-1,3 [6]

In einem 100 ml Sulfierkolben mit Rührer werden 4,7 g (0,02 Mol) Dibenzoyläthylen (Org. Synth. Coll. Vol. III S. 248) in 70 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Stickstoff-Atmosphäre und Kühlung im Eisbad werden innert 20 Minuten 20 ml (0,02 Mol) einer 10^{-3}-N Lösung von $LiAl(otBu)_3H$ in absolutem Tetrahydrofuran zugegeben, wobei sich ein feiner Niederschlag bildet. Nach 10 Minuten wird eine Lösung von 8 g Acetanhydrid in 20 ml Tetrahydrofuran zugegeben und das Gemisch bei Zimmertemperatur während 15 Stunden gerührt. Nach Zugabe von 300 ml Benzol wird das Reaktionsgemisch mit mehreren Portionen verdünnter Essigsäure und Wasser extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeengt und mit 50 ml Aether versetzt. Nach längerem Stehen bei 0° scheiden sich 1,57 g farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 170°- 174° ab. Aus der Mutterlauge ergeben sich weitere 0,24 g derselben Qualität. Die Kristallisate werden vereinigt und an 20 g Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol werden 1,21 g reines Dienolacetat [6] vom Schmelzpunkt 174°- 175° eluiert. Zur Analyse wird aus Benzol/Aether umkristallisiert, wobei farblose Prismen vom Schmelzpunkt 174,5°- 175,5° erhalten werden.

UV ($CHCl_3$): 327 nm (41000).

IR (KBr): 1750, 1190, 1175 cm^{-1} (Enolacetat).

NMR($CDCl_3$): δ = 2,30 s, 6 H (Acetat-H); 6,50 s, 2 H (=CH-CH=); 7,15 - 7,50 m, 10 H (Aromaten).

$C_{20}H_{18}O_4$: (322,37) ber. C 74,52 H 5,63
gef. C 74,64 H 5,70

Cis,trans-1,4-Diacetoxy-1,4-diphenyl-butadien-1,3 [7]

Eine Lösung von 130 mg des Dienolacetats [6] in 140 ml absolutem Benzol wird im Bestrahlungsgefäss mit Pyrexeinsatz nach Vorspülung mit Stickstoff mit einem Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. Innert 20 Minuten sinkt die UV-Absorption bei 330 nm auf 60 % des Anfangswertes und nimmt bei weiterer Bestrahlung nur sehr langsam ab. Die Bestrahlung wird abgebrochen, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und zu dem rohen Produkt unter Erwärmen 5 ml Cyclohexan zugegeben. Nach Stehen im Kühlschrank während 24 Stunden haben sich 53 mg Nadelbüschel des cis,trans-Diens [7] vom Schmelzpunkt 125°- 127° gebildet, die mit langen Prismen des Edukts (4 mg, Smp. 172°- 175°) durchsetzt sind und mechanisch erlesen werden. Aus der Mutterlauge werden durch Kristallisation aus Benzol/Pentan weitere 38 mg des Diens [7] vom Schmelzpunkt 122°- 124° erhalten (Ausbeute insgesamt 70 % der Theorie). Zur Analyse wird dreimal aus Benzol/Pentan umkristallisiert, wobei farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 125,5°- 127° erhalten werden.

UV (EtOH): 313 nm (24000).

IR (KBr): 1745, 1195 cm^{-1} (Enolacetat).

NMR ($CDCl_3$): δ = 2,20 s, 3 H und 2,35 s, 3 H (Acetat-H); 6,25 d 1 H und 6,60 d, 1 H (J = 11,5 Hz) (=CH-CH=); 7,25 - 7,50 m, 10 H (Aromat).

$C_{20}H_{18}O_4$: (322,37)	ber.	C 74,52	H 5,63
	gef.	C 74,68	H 5,55

Saure Hydrolyse von trans,trans-1,4-Diacetoxy-1,4-diphenyl-butadien-1,3 [6]

Eine Lösung von 65 mg des Dienolacetats [6] in 45 ml redestilliertem Methanol wird mit 5 ml 1-N Schwefelsäure versetzt und unter Rückfluss gekocht, bis nach zwei Stunden die UV-Absorption bei 330 nm noch 33 % des Anfangwertes beträgt. Die Lösung wird in 200 ml Aether aufgenommen, mit Wasser, Bicarbonat und Wasser extrahiert, getrocknet mit Natriumsulfat und eingeengt. Das rohe Produkt wird auf einer Kieselgel-Dickschichtplatte mit Benzol als Fliessmittel aufgetrennt.

Aus der Zone mit R_F = 0,35 werden 8 mg rohes Dibenzoyläthan extrahiert, welches aus Benzol/Aether farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 144°- 145° ergibt. Mischschmelzpunkt mit authentischem Material 144°- 145°.

Aus der Zone mit R_F = 0,25 werden 24 mg farbloses Harz eluiert, woraus sich durch Kristallisation aus Benzol/Pentan 8 mg Edukt abscheiden. Die Mutterlauge besteht nach dem NMR-Spektrum aus Ketoenolester [8], welcher nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur kristallisiert.

IR (Film): 1760 cm^{-1}(Enolacetat), 1685 cm^{-1} (Aryl-C=O).

NMR ($CDCl_3$): δ = 2,30 s, 3 H (Acetat-H); 3,82 d, 2 H und 6,24 t, 1 H (J = 6,5 Hz) (=CH-CH_2-C=O); 7,15 - 7,65 m, 8 H und 7,85 - 8,10 m, 2 H (Aromat).

Zweimalige Umkristallisation aus Aether ergibt nicht ganz analysenreinen Ketoester [8] in Form feiner Prismen vom Schmelzpunkt 160,5°- 162°.

$C_{18}H_{16}O_3$: (280,33) ber. C 77,12 H 5,75
gef. C 77,70 H 5,69

2-Acetyl-1,4diphenyl-butandion-1,4 [9]

a. aus trans-trans-1,4-Diacetoxy-1,4-diphenyl-butadien-1,3 [6].

In einem trockenen Sulfierkolben wird unter Stickstoff eine Lösung von 161 mg Dienolacetat [6] in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran (dest. über $LiAlH_4$) vorgelegt. Bei Zimmertemperatur werden 1,5 ml einer 0,55-N Lösung von K-tert.-butylat in absolutem tert. Butanol zugegeben, wobei sich die Lösung sogleich intensiv gelb färbt. Nach einer Minute wird 1 ml Eisessig zugetropft, worauf die gelbe Farbe verschwindet. Das Reaktionsgemisch wird mit 100 ml Benzol versetzt und mehrmals mit Wasser, Bicarbonat und Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand, ein zähes, gelbes Oel, wird mit 5 ml Aether verrieben, wobei sich 10 mg Edukt als feines Kristallpulver vom Schmelzpunkt 174°- 175° abscheiden. Aus der Mutterlauge werden durch Kristallisation aus Aether/Pentan 95 mg des Triketons [9] als farblose Würfel vom Schmelzpunkt 88°- 89,5° erhalten (70 % der Theorie). Ein durch wiederholte Umkristallisation aus demselben Lösungsmittelgemisch gereinigtes Präparat zeigt einen Schmelzpunkt von 89,5°- 90°.

b. aus Benzoylaceton und Phenacylbromid

Unter Stickstoff werden 0,4 g Kalium in 30 ml absolutem tert. Butanol gelöst und eine mit Stickstoff vorgespülte Lösung von 1,62 g Benzoylaceton in 10 ml absolutem tert. Butanol zugegeben. Unter Rühren werden anschliessend 1,71 g Phenacylbromid in 5 ml absolutem tert. Butanol zugegeben und das Gemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das rohe Produkt in 80 ml Benzol aufgenommen, mit Wasser extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und auf 4 ml eingeengt. Nach Zugabe von 10 ml Aether kristallisie-

ren 1,35 g Triketon [9] in Form farbloser Würfel vom Schmelzpunkt 89° - 90°. Aus der Mutterlauge werden weitere 0,45 g Triketon vom Schmelzpunkt 88°-90° erhalten (insgesamt 1,8 g = 65 % der Theorie). Umkristallisation aus Benzol/Aether liefert farblose Würfel vom Schmelzpunkt 90°- 90,5°. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Dienolacetat [6] erhaltenen Triketon zeigt keine Depression.

Wird eine methanolische Lösung des Triketons [9] mit 0,1-N Natronlauge versetzt, so beginnt sich nach einer Stunde Dibenzoyläthan in Form langer Nadeln vom Schmelzpunkt 144° - 145° abzuscheiden. (Identifikation durch Mischschmelzpunkt mit authentischem Material.)

Photolyse von 6-β-Acetoxy-cholest-4-en-3-on [16] in absolutem Isopropanol

Im Bestrahlungsgefäss mit Pyrexeinsatz wird eine Lösung von 5,7 g Acetoxycholestenon [16] in 230 ml absolutem Isopropanol vorgelegt. Unter Stickstoff-Spülung erfolgt Bestrahlung mit einem Hg-Hochdruckbrenner, bis nach zwei Stunden die Extinktion bei 236 nm (λ max. von [16]) auf 22 % des Anfangswertes abgesunken ist. Während der Bestrahlung beginnt sich ein feines Kristallpulver abzuscheiden, und nach Kühlen auf 0° lassen sich 603 mg eines farblosen Pulvers vom Schmelzpunkt 225°- 235° abfiltrieren, das im Dünnschichtchromatogramm einheitlich erscheint (Substanz [18]). Bei Chromatographie der Mutterlauge an 100 g Kieselgel werden mit Benzol als Elutionsmittel weitere 157 mg des Dimeren [18] erhalten. (Gesamtausbeute 760 mg = 13 % der Theorie.)

Wiederholte Umkristallisation aus Chloroform/Aether sowie

aus Benzol/Isopropanol liefert farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 246°- 247°.

UV (Cyclohexan): 296 nm (27)

IR (KBr): 1713 cm^{-1} (gesättigte Carbonylgruppe)

NMR ($CDCl_3$): δ = 0,67 s ; 0,81 s; 0,90 s; 0,60 - 2,70 m.

MSP: 766 (M), 751 (M-CH_3), 748 (M - H_2O), 738 (M-CO).

$C_{54}H_{86}O_2$: ber. C 84,67 H 11,32
gef. C 84,68 H 11,43

Photolyse von 4-Acetoxycyclopent-2-en-1-on [19] in absolutem Aether

Das Acetoxycyclopentenon wird nach der Methode von C.H. de Puy [83] dargestellt und als gelbes, bei 0° erstarrendes Oel vom Siedepunkt 74°- 77°/0,05 Torr erhalten. Umkristallisation aus absolutem Aether bei -80° liefert farblose prismatische Kristalle, welche nach Trocknen bei 0°/0,05 Torr einen Schmelzpunkt von 24°- 27° zeigen und im Dünnschichtchromatogramm einheitlich sind. Die reine Substanz wird unter Stickstoff bei -15° aufbewahrt.

UV (EtOH): 318 nm (30), 209 nm (11800).

Im Bestrahlungsgefäss mit Pyrexeinsatz werden 3,77 g Acetoxycyclopentenon [19] in 230 ml absolutem Aether gelöst und während 30 Minuten mit Stickstoff vorgespült. Danach erfolgt Bestrahlung mit einem Hg-Hochdruckbrenner, wobei die Extinktion bei

330 nm innerhalb 40 Minuten auf einen Drittel des Anfangswertes sinkt. Die Bestrahlung wird abgebrochen und die Lösung bei 30° am Rotationsverdampfer eingeengt, wobei 4,51 g eines gelben Oeles zurückbleiben. Nach dem Gaschromatogramm enthält dieses neben 22 % Edukt 17 % einer weiteren, leichtflüchtigen Komponente. 1,3 g des Oeles werden durch präparative Gaschromatographie auf einer Polyphenyläther-5-Ring-Kolonne aufgetrennt, wobei 107 mg eines farblosen Oeles aufgefangen werden. Destillation im Kugelrohr bei 53°- 55°/0,5 Torr ergibt 99 mg Ketoäther [20] als farblose Flüssigkeit mit korrekten Analysenwerten.

UV (EtOH): 307 nm (40), 215 nm (10400).

IR (Film): 1712 cm^{-1} (Cyclopentenon), 1100 cm^{-1} (Aetherbande).

NMR: siehe theoretischer Teil.

$C_9H_{14}O_2$: (154,21) ber. C 70,11 H 9,15
gef. C 69,93 H 9,19

Photo-Dimerisierung von 4-Acetoxycyclopent-2-en-1-on [19]

In einem 50 ml Pyrexkolben werden 5,0 g Acetoxycyclopentenon [19] vom Schmelzpunkt 24°- 26° geschmolzen. Der Kolben wird unter Stickstoff in einem Eiswasserbad mechanisch gedreht und von aussen mit einem Hg-Hochdruckbrenner mit Pyrex-Kühlfinger bestrahlt. Nach längerem Bestrahlen wird die Lösung zähflüssig und muss von Zeit zu Zeit mit dem Spatel gründlich durchmischt werden. Nach 27 Stunden wird die Bestrahlung abgebrochen und die zähe, leicht gelbe Masse in wenig Aceton gelöst. Beim Stehen bei -15° während 24 Stunden scheidet sich ein farbloses Kristallpulver ab. Nach Filtrieren, Waschen mit kaltem

Aceton und Trocknen bleiben 474 mg farblose Kristalle des Dimerengemisches [25] und [26] vom Schmelzpunkt 150°- 205°(Ausbeute 10 %).

UV (EtOH): 294 nm (40).

IR(KBr): 1740 cm^{-1} (Acetat-, Carbonylbande), 1240 cm^{-1} (Acetat).

NMR($CDCl_3$): δ = 1,97 s, 3 H und 2,08 s, 3 H (Acetat-H); 2,20 - 3,30 m, 8 H; 5,20 - 5,50 m, 2 H (-CH-OAc).

$C_{14}H_{16}O_6$: (280,3) ber. C 59,99 H 5,75
gef. C 60,15 H 5,86

Das Filtrat wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels während 2 Stunden bei 0,01 Torr auf 100° erhitzt, wobei in der Kühlfalle farblose Kristalle kondensieren, aus welchen sich durch nochmalige Destillation 320 mg reines Edukt zurückgewinnen lassen. Der glasartige Rückstand wird in Chloroform/Benzol gelöst und an 70 g Kieselgel chromatographiert. Elution mit Chloroform/Benzol (1 : 1) liefert 743 mg des dimeren Ketons [21] mit dem Smp. 225°-228° (31 % der Theorie). Zweimalige Umkristallisation aus Chloroform/Aether und anschliessende Sublimation liefert farblose Kristalle, welche bei 230°- 231,5° unter Sublimation schmelzen (Literaturangabe 231°-233° [84]).

UV (EtOH): 325 nm (220), 225 nm (15000).

IR(KBr): 1686 cm^{-1}/1575 cm^{-1} (C=C-C=O).

NMR($CDCl_3$): δ = 2,75 q, 2 H (J = 5,0/2,8 Hz) (-CH-C=O); 3,25 m, 2 H (-CH-); 6,38 d, 2 H (J = 5,5 Hz) (=CH-C=O); 7,87 q, 2 H (J = 5,5/3,5 Hz) (-CH=C-C=O).

$C_{10}H_8O_2$: (160,2) ber. C 74,99 H 5,03
gef. C 74,97 H 5,12

Bei weiterem Eluieren mit Chloroform/Benzol (1 : 1) werden 903 mg des Ketons [22] erhalten (38 % der Theorie). Zweimalige Umkristallisation aus Aceton ergibt farblose Prismen, die bei 190°- 192° unter Blasenbildung schmelzen.

UV (EtOH): 325 nm (190), 213 nm (18000).

IR(KBr): 1708 cm^{-1}/1685 cm^{-1} (Carbonylbanden).

NMR ($CDCl_3$): δ = 2,67 d, 2 H (J = 4,3 Hz) (CH-C=O); 3,20-3,50 m, 2 H (-CH-); 6,40 d, 2 H (J = 5,5 Hz) (=CH-C=O); 7,85 q, 2 H (J = 5,5/2,5 Hz) (-CH=C-C=O).

$C_{10}H_8O_2$: (160,2) ber. C 74,99 H 5,03
gef. C 74,77 H 5,32

Ueberführen des Dimerengemisches [25] und [26] in die Verbindungen [21] und [22]

Eine Lösung von 200 mg des Photo-Dimerengemisches vom Schmelzpunkt 150°- 205° in Benzol wird an 20 g Kieselgel chromatographiert. Durch Elution mit Chloroform/Benzol (2 : 1) werden 107 mg (93 %) des Dimeren [21] vom Schmelzpunkt 225°- 230° erhalten. Weitere Elution mit demselben Lösungsmittelgemisch ergibt 4 mg (3 %) des Dimeren [22] vom Schmelzpunkt 180°- 185°. Die beiden Verbindungen werden aus Chloroform resp. Aceton umkristallisiert und mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie und Mischschmelzpunkt identifiziert.

Hydrierung des Dimeren [21]

Eine Lösung von 100 mg des Dimeren [21] in 10 ml Eisessig wird zu einer vorhydrierten Suspension von 10 mg Palladium auf Kohle in 15 ml Eisessig gegeben und bei Normaldruck hydriert. Die Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff erfolgt innerhalb von 30 Minuten. Das Reaktionsgemisch wird durch Celit filtriert und eingeengt, wobei Kristallisation eintritt. Das gelbe Rohprodukt wird in Methylenchlorid gelöst und über Kieselgel filtriert. Kristallisation aus Methylenchlorid/Petroläther liefert 73 mg (72 %) des Ketons [23] als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 125,5°- 127°. (Literaturwert 125°- 126,5° [84]).

IR (KBr): 1723 cm^{-1} (Carbonylbande)

$C_{10}H_{12}O_2$: (164,22) ber. C 73,14 H 7,37
gef. C 73,38 H 7,66

Hydrierung des Dimeren [22]

Zu einer vorhydrierten Suspension von 20 mg Palladium auf Kohle in 15 ml redestilliertem Eisessig werden 120 mg des Ketons [22] in 10 ml Eisessig gegeben. Die Lösung wird bei Normaldruck hydriert bis nach zwei Stunden keine weitere Aufnahme von Wasserstoff mehr erfolgt. Nun wird über Celit filtriert, eingeengt und in Methylenchlorid aufgenommen. Die Methylenchlorid-Lösung wird über 5 g Kieselgel filtriert und eingeengt, wobei sogleich Kristallisation eintritt. Umkristallisation aus Diisopropyläther liefert 99 mg (80 %) analysenreines Keton [24] in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 70°- 71,5° (Literaturwert 66°-67° [84]). Aus der Mutterlauge werden durch Kristallisation aus Diisopro-

pyläther weitere 8 mg [24] vom Schmelzpunkt 68°- 70° erhalten.

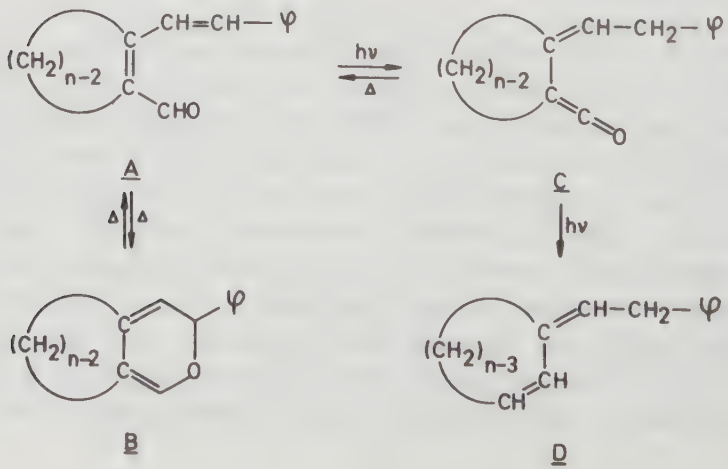
IR (KBr): 1730 cm^{-1} (Carbonylbande).

$C_{10}H_{12}O_2$: (164,22)	ber.	C 73,14	H 7,37
	gef.	C 73,41	H 7,56

Zusammenfassung

Im ersten Teil wird die thermische und photochemische Isomerisierung der Pentadienale (A) untersucht. Der 5-Ring-Pentadienal, dessen Synthese beschrieben wird, erleidet wie das 6-Ring-Homologe oberhalb 70° thermische cis-trans-Isomerisierung. Diese verläuft über ein bicyclisches α-Pyran (B), das sich im Falle der 6-Ring-Dienale als Diels-Alder Addukt mit Tetracyanoäthylen abfangen lässt.

UV-Bestrahlung der Aldehyde führt zur raschen Einstellung eines photostationären cis-trans-Gleichgewichtes, in dem der Anteil an trans-Aldehyd überwiegt. Der cis-trans-Isomerisierung schliesst sich eine langsamere 1,5-H-Verschiebung unter Bildung der entsprechenden Ketene (C) an. Diese lassen sich bei tiefer Temperatur spektroskopisch nachweisen. Mit Alkoholen und Aminen entstehen daraus unter 1,2 und 1,4-Addition die erwarteten α,β- und β-γ-ungesättigten Ester und Amide. Die Ketene (C) erleiden



bei längerer Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm Decarbonylierung unter Bildung der Diene (D).

Aus den Ketenen (C) bilden sich bereits bei Zimmertemperatur die Aldehyde (A) zurück. Diese thermische 1,5-H-Verschiebung wird kinetisch verfolgt, wobei die 5-Ring-Verbindung um den Faktor 0,52 langsamer reagiert als das 6-Ring-Homologe. Für dieses werden Aktivierungsparameter und Lösungsmittelabhängigkeit bestimmt.

Versuche zur Charakterisierung der bei der Bestrahlung der 6-Ring-Aldehyde durchlaufenen angeregten Zustände weisen darauf hin, dass die cis-trans-Isomerisierung aus einem Triplett-Zustand erfolgt. Die Ketene scheinen sich aus einem anderen angeregten Zustand - Singlett oder höherem Triplett - zu bilden.

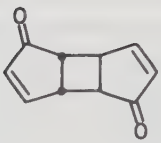
Im zweiten Teil werden Ansätze zur Synthese sowie lichtinduzierte Reaktionen verschiedener α,β-ungesättigter γ-Acyloxyketone beschrieben.

Reduktion von Dibenzoyläthylen mit $LiAl(OtBu)_3H$ unter acylierenden Bedingungen führt zu trans-trans-1,4-Diacetoxy-1,4-diphenylbutadien-1,3, von dem verschiedene Umsetzungen beschrieben werden. Versuche, daraus durch selektive Hydrolyse als Modellsubstanz das entsprechende γ-Acetoxy-α,β-ungesättigte Keton darzustellen, schlugen fehl.

γ-Acyloxy-Cholest-4-en-3-one erweisen sich als photolabile Verbindungen. Aus dem uneinheitlichen Photolysat des 6-Acetoxy-Derivates lässt sich ein Dimeres unsicherer Struktur isolieren, das unter Verlust des 6-Substituenten entstanden ist.

Bei der Bestrahlung von 4-Acetoxycyclopentenon in verdünnter ätherischer Lösung erfolgt zum Teil radikalische Abspaltung der Acetoxygruppe und Addition des Lösungsmittels an derselben Stelle. In konzentrierter Lösung ist eine Dimerisierung

des Enonsystems ohne Beteiligung der Acetoxygruppe die bevorzugte Reaktion. Durch anschliessende Eliminierung der Acetoxy-Reste ergibt sich eine einfache Synthese der Cyclopentadienon-Dimeren (21) und (22).



21

22

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

1) G.B. Gill, Quart.Rev. 22, 338 (1968).
R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, in Vorbereitung.

2) L.I. Oosterhoff in E. Havinga und J.L.M.A. Schlatmann, Tetrahedron 16, 151 (1961).

3) Neueste Fassung der Regeln in R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, in Vorbereitung.

4) M.R. Willcott und R.L. Cargill, "Thermal Unimolecular Rearrangements", Separatdruck.

5) A. Verloop, A.L. Koevoet und E. Havinga, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 76, 689 (1957).

E. Havinga, R.J. deKock und M.P. Rappoldt, Tetrahedron 11, 276 (1960).

Uebersicht: H.H. Inhoffen und K. Irmscher, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 17, 70 (1959).

6) A.T. Balaban in Adv. Heterocycl. Chem. 10 und Referenzen darin.

7) J.C. Anderson, D.G. Lindsay und C.B. Reese, Tetrahedron 20, 2091 (1964).

8) S. Sarel und J. Rivlin, Tetrahedron Letters 1965, 821.

9) A.T. Balaban, G. Mihai und D.O. Nenitzescu, Tetrahedron 18, 257 (1962).

10) E.N. Marvell und T.A. Gosink in T.A. Gosink, Thesis, Oregon State Univ., 1966, Diss.Abstr. 27, 3852 (1967).

11) W. Surber, V. Theus, L. Colombi und H. Schinz, Helv. Chim. Acta 39, 1299 (1956).

12) K. Dimroth und G. Neubauer, Chem.Ber. 92, 2042 (1959).

13) R. Gompper und O. Christmann, Chem.Ber. 94, 1784 (1961).

14) P. Rouillier, D. Gagnaire und J. Dreux, Bull. Soc. chim. France 1966, 689.

J.P. Schirmann und J. Dreux, Compt. Rend. 262, 652 (1966).

15) G. Büchi und N.C. Yang, Chem. u. Ind., 1955, 357, J.Amer. chem. Soc. 79, 2318 (1957).

16) E.N. Marvell, G. Caple, T.A. Gosink und G. Zimmer, J.Amer. chem. Soc. 88, 619 (1966).

17) a. A.T. Balaban, Tetrahedron 24, 5059 (1968).

b. W. Schroth und G.W. Fischer, Chem. Ber. 102, 575, 579 (1969).

18) E.N. Marvell, P. Churchley, J.Amer. chem. Soc. 144 th Meet. Los Angeles, 1963, Abstr. of Papers p. 47 M.

T.A. Gosink, Thesis, Oregon State Univ., 1966, Diss. Abstr. 27, 3852 (1967).

19) K.R. Huffman und E.F. Ullman, J.Amer. chem. Soc. 89, 5629 (1967).

20) R.S. Becker und J. Michl, J.Amer. chem. Soc. 88, 5931 (1966).

21) J. Zsindely und H. Schmid, Helv. Chim. Acta 51, 1510 (1968).

22) H. Heaney und J.M. Jablonski, Chem. Comm. 1968, 1139.

23) R. Dessauer und J.P. Paris, Adv. in Photochem., Interscience Publishers, New York, 1963 Band 1, 275.

24) P. Schiess, H.L. Chia und Chr. Suter, Tetrahedron Letters, 1968, 5747.

25) W.W. Robertson, J.F. Music und F.A. Matsen, J.Amer. chem. Soc. 72, 5260 (1950).

26) F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 545 (1951).

27) H.H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1962, 239.

28) W. Krauss und H. Grund, Z. f. El. Chemie 58, 767 (1954).

29) H.H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1962, 211.

30) D.H. Williams und I. Fleming, Spectr. Meth. in Org. Chem., Mc Graw-Hill 1966, 38.

31) P. Schiess, Helv. Chim. Acta 1969, in Vorbereitung.

32) H.L. Chia, Dissertation, Basel 1969.

33) Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie 10, 4, 254.

34) F.B. Mallory, C.S. Wood und J.T. Gordon, J.Amer. chem. Soc. 86, 3094 (1964).

35) G.J. Fonken, Tetrahedron Letters 1962, 549.

36) G.J. Fonken, Tetrahedron Letters 1962, 549.

37) A.T. Nielsen, J.org. Chem. 22, 1539 (1957).

38) J. Griffiths und H. Hart, J.Amer. chem. Soc. 90, 3297 (1968).

39) C.D. Gutsche und J.W. Baum, J.Amer. chem. Soc. 90, 5862 (1968).

40) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, in Vorbereitung.

41) A.I. Scott, Ultraviolet Spectra of Nat. Prod., Pergamon Press, New York, 1964, 86.

42) J.W. Coomber, J.N. Pitts und R.R. Schrock, Chem. Comm. 1968, 190.

D.H. Whiffen und H.W. Thompson, J.chem. Soc. 1946, 1005.

43) J. Griffiths und H. Hart, J.Amer. chem. Soc. 90, 3297 (1968).

L. Barber, O.L. Chapman und J.D. Lassila, J.Amer. chem. Soc. 90, 5933 (1968).

F. Halverson und V.Z. Williams, J.chem. Phys. 15, 552 (1947).

44) R.B. Woodward, J.Amer. chem. Soc. 64, 72 (1942).

45) A.I. Scott, Ultraviolet Spectra of Nat. Prod., Pergamon Press, New York, 1964, 52.

46) H. Nozaki, M. Nakano und K. Kondo, Tetrahedron 22, 477 (1966).

47) G.N. Lewis und M. Kasha, J.Amer. chem. Soc. 66, 2100 (1944).

48) J.T. Dubois und M. Cox, J.chem. Phys. 38, 2536 (1962).
J.T. Dubois und F. Wilkinson, J.chem. Phys. 38, 2541 (1962) und 39, 377 (1963).

49) G. Quinkert, Angew. Chem. 77, 229 (1965).
G. Ciamician und P. Silber, Chem.Ber. 41, 1071 (1908).

50) J.E. Baldwin und M.C. McDaniel, J.Amer. chem. Soc. 89, 1537 (1967).

51) H.A. Staab und J. Ipaktschi, Tetrahedron Letters 1966, 583.

52) P.J. Kropp in "Organic Photochemistry", Band 1, Marcel Dekker Inc., 1967, 56.

53) Uebersicht über Photoreaktivität von Santonin siehe 52).
M.H. Fisch und J.H. Richards, J.Amer. chem. Soc. 90, 1547, 1583 (1968) und 85, 3029 (1963).

54) G. Büchi und E.M. Burgess, J.Amer. chem. Soc. 84, 3104 (1962).

55) L. Barber, O.L. Chapman und J.D. Lassila, J.Amer. chem. Soc. 90, 5933 (1968).

56) W.F. Erman, J.Amer. chem. Soc. 89, 3828 (1967).

57) P. de Mayo, Adv. Org. Chem. 2, 367 (1960).

58) K.J. Crowley, Proc. chem. Soc. 1964, 17.

59) R. Srinivasan, J.Amer. chem. Soc. 83, 2806 (1961).

60) J.W. Coomber, J.N. Pitts und R.R. Schrock, Chem. Comm. 1968, 190.

61) W.R. Roth, Chimia 20, 229 (1966).

62) R. Huisgen, L.A. Feiler und P. Otto, Tetrahedron Letters 1968, 4485.
G. Binsch, L.A. Feiler und R. Huisgen, Tetrahedron Letters, 1968, 4497.

63) J.D. Hobson, M.M. Al Holly und J.R. Malpass, Chem. Comm. 1968, 764.

64) K.E. Lewis und H. Steiner, J.chem. Soc. 1964, 3080.

65) K.W. Egger, Helv. Chim. Acta 51, 422 (1968).

70) H.E. Zimmerman , Tetrahedron Suppl. 2, 19, 393 (1963).

71) A.N. Strachan und F.E. Blacet, J.Amer. chem. Soc. 77, 5254, (1955).

72) S. Iwasaki und K. Schaffner, Helv. Chim. Acta 51, 557 (1968).

73) R.E. Lutz in Org. Synth., Coll. Vol III, 248.

74) a. H.C. Brown und B.C. Subba Rao, J.Amer. chem. Soc. 80, 5373, 5377 (1958).

O.H. Wheeler und J.L. Mateos, Can. J.Chem. 36, 14 (1958).

Literaturstellen zu den drei isolierten Verbindungen:

S. Kapf und C. Paal, Chem. Ber. 21, 3057 (1888).

R.G. Harvey und E.V. Jensen, Tetrahedron Letters 1963, 1801 (1963).

R.E. Lutz und J.S. Gillespie, J.Amer. chem. Soc. 72, 2002 (1950).

b. H.C. Brown und Nung Min Yoon, J.Amer. chem. Soc. 88, 1464 (1966).

75) A.A. Bothner-By und R.K. Harris, J.Amer. chem. Soc. 87, 3445, 3451 (1965).

76) A. Sandoval und L. Zechmeister, J.Amer. chem. Soc. 69, 553 (1947).

J.H. Pinckard, B. Wille und L. Zechmeister, J.Amer. chem. Soc. 70, 1938 (1948).

77) S.K. Malhotra und H.J. Ringold, J.Amer. chem. Soc. 85, 1538 (1963).

78) S. Bodforss, Chem. Ber. 51, 192 (1918).

79) W. Baker, J.chem. Soc. 1933, 1381.

H.S. Mahal und K. Venkataraman, J. chem. Soc. 1934, 1767.

80) B.A. Shoulders, W.W. Kwie, W. Klyne und P.D. Gardner, Tetrahedron 10, 2973 (1965).

81) B. Ellis und V.A. Petrow, J.chem. Soc. 1939, 1078.

L.F. Fieser, J.Amer. chem. Soc. 75, 4377 (1953).

D.L. Garmaise und C.W. Shoppee, J.chem. Soc. 1953, 245.

82) C.W. Bird, R.C. Cookson und S.H. Dandegaonker, J. chem. Soc. 1956, 3675.

83) C.H. de Puy und K.L. Eilers, J.org. Chem. 24, 1380 (1959).

C.H. de Puy, M. Isaks, K.L. Eilers und G.F. Morris, J.org. Chem. 29, 3503 (1964).

84) P.E. Eaton, J.Amer. chem. Soc. 84, 2344 (1962).

85) W.E. Roseveare, J.Amer. chem. Soc. 53, 1651 (1931).

86) R. Huisgen in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 3 1, 133.

Curriculum vitae

Am 26. Februar 1942 wurde ich, Christian Suter, als Sohn des Karl und der Sophie Suter-Weber, Landwirt in Hemmiken geboren. Nach dem Besuch der Primarschule in Hemmiken, der Realschule in Gelterkinden und des Realgymnasiums in Basel bestand ich im Frühjahr 1961 die Maturitätsprüfung des Typus B.

Im Sommersemester 1961 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und begann mit dem Studium der Chemie. Die beiden Vordiplom-Examen mit den Prüfungsfächern Mathematik, anorganische Chemie, organische Chemie, Physik und Zoologie bestand ich im Frühjahr und Herbst 1963. Das Diplom in Chemie erwarb ich im Herbst 1965 auf Grund von Prüfungen in anorganischer Chemie, organischer Chemie und physikalischer Chemie.

Unter der Leitung von Herrn PD Dr. P. Schiess beschäftigte ich mich in der Folge am Institut für Organische Chemie der Universität Basel mit der vorliegenden Arbeit. Seit dem Sommer 1966 bin ich gleichzeitig als Assistent an diesem Institut tätig.

Meine Ausbildung in den Haupt- und Nebenfächern verdanke ich den Herren Dozenten H. Bally, E. Baumgartner, M. Brenner, K. Bucher, P. Buchner, P. Diehl, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C.A. Grob, E. Heilbronner, P. Huber, W. Kuhn, H. Labhardt, A. Marxer, E. Miescher, H. Nüesch, A. Portmann, T. Reichstein, P. Schiess, Ch. Tamm, M. Thürkauf, E. Wenk und R. Wizinger.